

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1886.

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :

*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.

*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

Cliquer [ici](#) pour accéder aux tarifs et à la licence

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est le producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter reutilisation@bnf.fr.

***Berichte der deutschen
chemischen Gesellschaft***

Tome 4

1886



BERICHTE
DER *CPMG*
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

(REFERATE, PATENTE, NEKROLOGE.)

REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. S. DECHEND.

17/01

NEUNZEHNTER JAHRGANG.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. CARLSTRASSE 11

1886.



Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die numerischen Gesetze des chemischen Gleichgewichtes v. H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 101, 1005). Sehr allgemein gehaltene Betrachtungen über die Theorie des chemischen Gleichgewichtes, welche eine auszügliche Wiedergabe nicht gestatten.

Horstmann.

Ueber eine Art der Berechnung des Siedepunktes von J. A. Groshans (*Rec. trav. chim. des Pays-bas* IV, 153). Die Rechnungen des Verfassers stützen sich auf sein »Gesetz der Densitätszahlen«. (Vergl. diese Berichte XVII, Ref. 371.)

Horstmann.

Ueber die specifischen Gewichte krystallisirter Hydrate, welche analoge Formeln haben und gleiche Anzahl von Wassermolekülen enthalten von J. A. Groshans (*Rec. trav. chim. des Pays-bas* IV, 236). Ueber die Siedepunkte von demselben (*ebenda-selbst* IV, 248 und 258). Auch diese Mittheilungen bewegen sich in dem Ideenkreise, welcher dem Verfasser eigenthümlich ist; sie lassen sich darum auszüglich gut nicht wiedergeben.

Horstmann.

Ueber den Zusammenhang zwischen dem chemischen Charakter und dem Drehungsvermögen activer Substanzen von A. C. Oudemans jr. (*Rec. trav. chim. des Pays-bas* IV, 166). Verfasser hat die Podocarpinsäure und die Chinasäure in wässriger, verdünnter Lösung unter dem Einfluss verschiedener Basen untersucht und gefunden, dass das specifische Drehungsvermögen der Salze dieser beiden einbasischen Säuren nahe gleich gross ist, unabhängig von der Natur der Basen. Ein Ueberschuss der Base vermehrt das Drehungsvermögen nicht merklich; bei grösserer Concentration wird dasselbe im Allgemeinen grösser. Dieses Ergebniss entspricht den Regelmässigkeiten, welche der Verfasser früher für das specifische Drehungs-

vermögen einsäuriger Alkaloide unter dem Einfluss von Säuren abgeleitet hat (*diese Berichte* XVI, Ref. 383). Weiterhin wird nach den Beobachtungen von Landolt und Anderen auch das optische Verhalten activer zweibasischer Säuren unter dem Einfluss von Basen in verdünnter Lösung besprochen und mit dem Verhalten der zweisäurigen Alkaloide analog gefunden.

Horstmann.

Ueber die Dichte, den Ausdehnungscoefficienten und den Brechungsindex des Aethyläthers von C. A. Oudemans jr. (*Rec. trav. chim. des Pays-bas* IV, 269). Die mitgetheilten Messungen sind grösstentheils schon vor 21 Jahren ausgeführt. Der untersuchte Aether war sorgfältig gereinigt und getrocknet. Die Dichte wurde mittelst eines Pyknometers bei verschiedenen Temperaturen bestimmt; es ergaben sich im Mittel aller Versuche folgende Zahlen:

Temperatur	Spec. Gewicht
0°	0.7359
5	0.7304
10	0.7248
15	0.7192
20	0.7135
25	0.7077
30	0.7019
35	0.6960

Diese Zahlen stimmen sehr gut mit den Angaben von Kopp. — Der Brechungsindex des Aethers wurde gleichfalls für verschiedene Temperaturen und für verschiedene Lichtarten bestimmt. Aus den Resultaten ist zu ersehen, dass die Beziehung zwischen Dichte und Brechungsindex am besten durch die rein empirische Formel: $\frac{(n-1)}{d} = \text{const.}$ ausgedrückt wird. Die Grösse $\frac{(n-1)}{d}$ ist zwar auch nicht genau, aber doch annähernd constant, während sich die Grösse $\frac{(n^2-1)}{(n^2+1)d}$ und mehr noch die Grösse $\frac{(n^2-1)}{d}$ deutlich mit steigender Temperatur und Dichte ändern.

Horstmann.

Verbrennungswärme einiger Substanzen der Fettreihe von Louguinine (*Compt. rend.* 101, 1061). Die Verbrennungswärme des Paraldehyds (durch Frierenlassen gereinigt, Schmelzpunkt 10.3°, Dichte = 0.9982) ergab sich = 813.17 Cal. für $C_6H_{12}O_3$. Durch die

Polymerisation des gewöhnlichen Aldehyds werden demnach 26.83 Cal. entwickelt. — Die Verbrennungswärme des Aldols $C_4H_8O_2$, welche nur annähernd bestimmt werden konnte, weil sich der Körper so sehr leicht polymerisirt, beträgt ungefähr 546.86 Cal.; dieselbe ist beträchtlich grösser als diejenige der isomeren Buttersäure. Bei der Bildung von einem Molekül Aldol aus Aldehyd würden ungefähr 13.14 Cal. entwickelt werden. — Die Propionsäure $C_3H_6O_2$ entwickelt bei der Verbrennung 366.88 Cal. und das Propionsäureanhydrid $C_6H_{10}O_3$ 747.08 Cal., woraus hervor geht, dass bei der Verbindung des Anhydrids mit Wasser 9.33 Cal. frei werden.

Horstmann.

Anwendung der «Kryoskopie» zur Bestimmung der Molekulargewichte von F. M. Raoult (*Compt. rend.* 101, 1056). Verfasser will mittelst der Regelmässigkeiten, welche er bezüglich der Gefrierpunkterniedrigung von Lösungen gefunden zu haben glaubt, die Molekulargewichte gelöster Substanzen bestimmen.

Horstmann.

Die Dissociation wasserhaltiger Salze und daraus abgeleitete Folgerungen über die Constitution der Salzbestandtheile von W. Müller-Erbach (*Ann. Phys. Chem. N. F.* XXVI, 409). Der Verfasser erhält relative Werthe für die Dissociationsspannung krystallwasserhaltiger Salze, indem er nach seiner früher (*Ann. Phys. Chem. N. F.* XXIII, 607, auch *diese Berichte* XVII, 1417) beschriebenen Methode die Verdampfungsgeschwindigkeit des Krystallwassers und des reinen Wassers unter gleichen Umständen vergleicht. Die Resultate bestätigen im Allgemeinen, dass die Dissociationsspannung constant bleibt, während die Zersetzung fortschreitet, abgesehen von sprunghaften Aenderungen, wenn die Zusammensetzung der zurückbleibenden Salzhydrate gewisse Grenzen überschreitet. Diese Aenderungen deuten an, dass nicht sämtliches Krystallwasser gleichmässig gebunden ist; sie geben daher gewisse Aufschlüsse über die Constitution der krystallisirten Salze. Die Beobachtungen zeigen in dieser Hinsicht sehr mannigfaltige Verhältnisse. Nur bei einem Salze, bei dem 10fach gewässerten Natriumsulfat, scheinen alle Wassermoleküle gleich stark festgehalten zu werden; die Dissociationsspannung bleibt constant, bis nur noch ein kleiner Rest des Krystallwassers übrig ist. Bei allen anderen der untersuchten Salze fanden sich mindestens zwei und meist noch mehr verschiedene Wässerungsstufen mit ungleicher Dissociationsspannung. Ueber dem Natriumphosphat $Na_2HPO_4 + 12H_2O$ z. B. blieb die Spannung = 0.67 von derjenigen des reinen Wassers, solange noch mehr als $7H_2O$ vorhanden waren; zwischen 7 und $2H_2O$ betrug dieselbe dagegen 0.41 und unter $2H_2O$ nur noch 0.05. — Selbst analog zusammengesetzte Salze zeigen deutliche Unterschiede. Unter den siebenfach gewässerten Sulfaten erleiden z. B. diejenigen des Magnesiums, des Nickels und des Cobalts eine sprunghafte Ver-

[1*]

minderung der Dampfspannung, wenn ein Molekül Krystallwasser entlassen ist; bei dem entsprechenden Eisensulfat dagegen können drei, und bei dem Zinksulfat fünf Wassermoleküle entfernt werden, ehe sich die Dissociationsspannung ändert. — Bei manchen Salzen zeigten sich auffällige Anomalien. Mehrfach wurde beobachtet, dass bei dem Uebergang von einer wasserreicheren zu einer Verbindung von geringerem Wassergehalt und geringerer Spannung anfangs tagelang fast gar kein Wasser verdampfte, und erst allmählig eine zunehmende und schliesslich constante Verdampfung wahrgenommen werden konnte. Bei dem Kupfervitriol (und ähnlich bei dem Borax) zeigte sich diese Erscheinung gleich von vornherein; constante Verdampfungsgeschwindigkeit des Krystallwassers wurde erst nach längerem Verweilen im trockenen Raume beobachtet. Ausserdem scheint die Dissociationsspannung des Kupfervitriols verschieden zu sein, je nachdem derselbe aus wässriger Lösung krystallisiert oder aus entwässertem Salz und Wasserdampf gebildet war. Endlich beobachtete der Verfasser an einigen Salzen (an dem Mangansulfat z. B.), dass die Dissociationsspannung sich plötzlich ändert bei einem Wassergehalte, welcher nicht genau einer ganzen Anzahl Wassermoleküle entspricht. Das Mangansulfat hält $1\frac{1}{3}$ bis $1\frac{1}{4}$ H_2O mit viel grösserer Hartnäckigkeit zurück als das übrige Krystallwasser.

Horstmann.

Untersuchungen über das Lichtbrechungsvermögen chemischer Verbindungen (II. Abhandlung) von J. Kanonnikoff (*Journ. pr. Chem.* N. F. XXXII, 497). Die erste Abhandlung des Verfassers über denselben Gegenstand ist in *diesen Berichten* XVIII, Ref. 425 erwähnt. Die gegenwärtige Mittheilung enthält die Resultate weiterer Messungen des Lichtbrechungsvermögens verschiedener organischer Verbindungen und daran anschliessend Discussionen über die Constitution einiger der untersuchten Stoffe, nämlich über Citra-, Mesa- und Itaconsäure, über Chinasäure und Quercit und endlich über die Verbindungen der Campher- und Terpengruppe. Die Betrachtungen des Verfassers beziehen sich alle auf die Frage, ob und wie viele doppelte Kohlenstoffbindungen vorhanden seien, und sie stützen sich auf die Voraussetzung, dass durch doppelte Bindung des Kohlenstoffs das Lichtbrechungsvermögen um eine bestimmte Grösse erhöht werde. Auszüglich lassen sich die Einzelheiten seiner Schlussfolgerungen nicht wiedergeben.

Horstmann.

Ueber die Refraction des Fluors von G. Gladstone (*Phil. Mag.* XX, 481, 1885). Aus allen bekannten Beobachtungen an Fluorverbindungen findet der Verfasser das Refractionsäquivalent des Fluors zwischen 0.3 und 0.8. Das specifische Brechungsvermögen des Fluors kann danach im äussersten Falle nicht halb so gross sein als bei irgend einer anderen bekannten Substanz.

Horstmann.

Das periodische Gesetz, illustriert durch gewisse physikalische Eigenschaften organischer Verbindungen. II. Theil. Die Schmelz- und Siedepunkte der Halogen- und Alkylverbindungen von Kohlenwasserstoffradikalen von Th. Carnelley (*Phil. Mag.* XX, 497, 1885; der I. Theil steht *Phil. Mag.* XX, 259; vergl. diese Berichte XVIII, Ref. 519). Als Zweck der Abhandlungen, zu welchen die vorliegende gehört, bezeichnet der Verfasser, zu untersuchen, ob die Elemente in irgend einer Weise analog den Kohlenwasserstoffradikalen der organischen Chemie sind. Er versucht eine solche Analogie durch eigenthümliche Zusammenstellungen der Schmelzpunkte und Siedepunkte nachzuweisen. Näheres muss im Originale nachgesehen werden.

Horstmann.

Studien über die Bildung des Trichloressigäthers von M. A. Clermont (*Ann. chim. phys.* VI, 241—255; s. diese Berichte XVIII, Ref. 534). Die Bildung des Trichloressigäthers aus Aethylalkohol und Trichloressigsäure wird beeinflusst durch die Menge des Alkohols, die Temperatur, die Gegenwart von Wasser, die Gegenwart von Säuren, durch die Zeit. Die beschleunigende Wirkung der Salzsäure und Schwefelsäure für den Verlauf der Reaction wird auf die hohe Wärmenentwicklung bei der Bildung der Hydrate zurückgeführt; die Bildungswärme des Trichloressigsäureäthers wurde bestimmt 1. mit Hilfe der Reaction zwischen Trichloressigsäurechlorid und Alkohol; sie fand sich hier = -1.70 Cal., 2. mit Hilfe der Verseifung des Aethers durch Kalilauge; hier wurde sie zu -1.04 Cal. gefunden; sie ist also nicht sehr verschieden von der Bildungswärme des Essigäthers, welche nach Berthelot -2 Cal. beträgt. Die Zersetzungswärme des Trichloressigsäurechlorids mit Wasser beträgt (nach Abzug der Lösungswärme von Trichloressigsäure und Chlorwasserstoff) 9.88 Cal.

F. Mylius.

Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Lösungswärme von Salzen in Wasser von William A. Tilden (*Chem. News* 52, 111—112 und 161—162). Mittelst eines besonders construirten Calorimeters hat Tilden die molekulare Lösungswärme einiger Salze bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, so des wasserfreien Natriumsulfats im geglühten und ungeglühten Zustande, des wasserfreien Natriumcarbonats, des Kaliumsulfats, des Kaliumnitrats, des Natriumnitrats, des krystallisirten Natriumsulfats und Natriumcarbonats. In den Fällen, in welchen bei der Lösung eine Entwicklung von Wärme eintritt, wächst die Lösungswärme mit erhöhter Temperatur; dies geschieht jedoch auffallender Weise nicht in dem Sinne der von Person aufgestellten Formel $QT = Qt + U - V$ (worin QT und Qt die während des Lösungsactes bei T und t^0 auftretenden Wärmemengen bezeichnet, U die Summe der Wärmecapacitäten für Salz und Wasser und V die Wärmecapacität der Lösung zwischen T und t^0), sondern

die Lösungswärme ist bei höheren Temperaturen weniger beträchtlich als sie aus der Formel berechnet wird; für das Natriumsulfat beträgt z. B. die zwischen 40 und 44° gefundene Lösungswärme 1494, die berechnete bei 44° 1572; für das Natriumcarbonat die bei 55—56° gefundene 7128, die berechnete 7909. Wo andererseits bei der Auflösung des Salzes Wärmeabsorption stattfindet, ist die gefundene Absorption bei höheren Temperaturen bedeutender als die berechnete; so ist die bei 54° gefundene Lösungswärme für Natriumnitrat — 4255, die berechnete — 3616. In allen Fällen, in denen der Lösungsact eines Salzes ein Steigen oder Sinken der Temperatur herbeiführt, findet eine Consumption von Energie statt, entsprechend einer Wärmeabsorption, für welche eine Erklärung noch fehlt; der Verfasser ist geneigt, dieselbe zum Theil einer zersetzenden Wirkung des Wassers auf das Salz zuzuschreiben, wie sie bei den Salzen der schweren Metalle so häufig beobachtet wird.

F. Mylius.

Ueber die Molekulargewichte der Flüssigkeiten und festen Stoffe von Spencer Umfreville Pickering (*Chem. News* 239—240 u. 251—253). Der Aufsatz enthält eine kritische Besprechung derjenigen aus dem Studium anorganischer Salze hervorgegangener Thatsachen, welche dazu dienen können die Grösse des Moleküls flüssiger und fester Verbindungen zu bestimmen. Wenn man, wie der Verfasser, von der Ansicht ausgeht, dass es einen Unterschied giebt zwischen chemischen und physikalischen Molekülen, so können die ersteren im Allgemeinen durch die jetzt gebräuchlichen Zeichen ausgedrückt werden; es giebt aber nicht wenige Fälle, in denen die Molekulargrösse vielfacht (verdoppelt) werden muss. In Betracht gezogen sind die Beobachtungen 1. an hydratischen Salzen (wobei von den Cryohydraten Guthrie abgesehen wird), 2. an basischen Salzen, 3. an Doppelsalzen, 4. die Versuche über Hydratation, Dehydratation, Dampftension etc., 5. die aus calorimetrischen Versuchen gezogenen Schlüsse.

F. Mylius.

Absorptionsspectrum des Sauerstoffs von N. Egoroff (*Compt. rend.* 101, 1143—1145). Bei 6 atm Druck zeigt trockener Sauerstoff in 60 m langer Schicht ein Absorptionsspectrum, welches den irdischen Linien resp. Bündeln A, B und α des Sonnenspectrums entspricht; die übrigen Linien zwischen A—b im Sonnenspectrum rühren von Wasserdampf her.

Gabriel.

Ueber die Quelle des im Zinkstaub eingeschlossenen Wasserstoffs von Greville Williams (*Chem. News* 52, 205—207; vergl. diese Berichte XVIII, Ref. 264). Für die Ansicht, dass der beim Erhitzen des Zinkstaubes frei werdende Wasserstoff auf die Zersetzung von Wasser zurückzuführen ist, wird der experimentelle Beweis erbracht. Zinkstaub entwickelt ganz besonders viel Wasserstoff, wenn

er vor dem Erhitzen mit Wasser benetzt und bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet wird. 6.479 g hatten hierbei 0.1924 g Wasser verschluckt; die Menge des beim Glühen entwickelten Wasserstoffs betrug 89.4 ccm. Bei längerem Liegen an feuchter Luft zieht Zinkstaub viel Wasser an.

F. Mylius.

Ueber die Einwirkung des Zinkstaubes auf Zinkhydrat von Greville Williams (*Chem. News* 52, 301). Die Wasserstoffabgabe beim Erhitzen des Zinkstaubes ist bedingt durch eine Wirkung des metallischen Zinks auf Zinkhydrat.

F. Mylius.

Ueber einige Eigenschaften des Zinks von L. L'Hôte (*Compt. rend.* 101, 1153). Reines Zink entwickelt mit siedendem Wasser, sowie mit verdünnter Schwefelsäure keinen Wasserstoff. Wenn das Metall jedoch Spuren von Eisen (0.0003—0.0005 Theile) oder von Arsen oder Antimon enthält, so tritt Wasserstoffentwicklung ein.

Gabriel.

Gewinnung des Antimons in Hochöfen von Carl A. M. Balling (*Chem. Zeitg.* IX, 1825—1826). In den letzten Jahren sind mehrfach Versuche angestellt worden, das Antimon auch in Hochöfen zu gewinnen, nachdem in Frankreich schon seit längerer Zeit Schachtöfen hierzu in Gebrauch waren. Nach Ueberwindung der Schwierigkeiten, welche besonders in der Erzielung einer hinreichend leicht schmelzbaren Schlacke und eines beschleunigten Gichtenwechsels bestanden, ist die Gewinnung des Antimons in Hochöfen zu Bányá in Ungarn bereits in currentem Betriebe. Das Rohantimon wird in drei Sorten geschieden, welche 90—65 pCt. Antimon, 6—23 pCt. Eisen und 2—10 pCt. Schwefel enthalten. Das Raffiniren des Rohantimons geschieht in einem mit Braunkohlen befeuerten Flammofen, dessen Herdsohle aus einer eisernen Schale besteht. Die Schmelzcampagnen im Hochofen dauern bis 3 Wochen, die Raffination 10 Stunden. Die Verunreinigungen des »Regulus stellatus« sind Arsen, Eisen, Silber, Gold, Schwefel.

F. Mylius.

Beiträge zur Kenntniss des Galliums von G. Kunert (*Chem. Zeitg.* IX, 1826—1827). Es wird die Reihenfolge der Operationen beschrieben, welche zur technischen Gewinnung reinen Galliums aus Zinkblende führen; die Abscheidung des Metalls geschieht elektrolytisch aus der Lösung des Hydrats in Kalilauge. Wenn der Strom durch 10 grosse Bunsenelemente erzeugt wird, so erhält man pro Stunde 0.1 g reines Gallium in flüssiger Form.

F. Mylius.

Ueber eine Darstellungsmethode des Vanadylchlorids von L. L'Hôte (*Compt. rend.* 101, 1151—1152). Vanadit wird mit 4 Theilen Kienruss innig gemischt, mit Oel angerührt, calcinirt, in ein Glasrohr gefüllt und im trockenen Chlorstrom (mittels eines eigens angegebenen

Paraffinbades) auf 210—300° erhitzt; dabei destillirt sämtliches Vanadium als Vanadylechlorid in die gekühlten Vorlagen ab. Die Substanz ist ein goldgelbes Oel, stösst an der Luft röthlichen Dampf aus, kocht bei 126.5°, und hat die Dichte 1.854 bei 18°. Gabriel.

Ueber die Verbindungen des Manganoxys mit der Chromsäure und über die Doppelsalze des Manganchromats mit den Chromaten des Kaliums und Ammoniums von M. C. Hensgen (*Rec. trav. chim.* IV, 212—220). Mangankaliumchromat K_2CrO_4 , $2MnCrO_4 + 4H_2O$. Man sammelt den rothbraunen Niederschlag, welcher durch Zusammenbringen von Kaliumchromatlösung mit Mangansulfatlösung entsteht und digerirt ihn, am besten im geschlossenen Rohr, mit warmer Chromsäurelösung. Beim Erkalten erhält man blauschwarze Krystalle der Doppelverbindung. Dieselbe verliert bei 170—180° die Hälfte ihres Krystallwassers; die andere Hälfte geht bei höherer Temperatur fort, wobei sich die Verbindung im Sinne folgender Gleichung versetzt: $K_2CrO_4, 2MnCrO_4 = K_2CrO_4 + MnO + Cr_2O_3 + O_3$.

Manganammoniumchromat, $(NH_4)_2CrO_4, 2MnCrO_4 + 4H_2O$, entsteht auf ähnliche Weise wie das Kaliumsalz aus dem Ammoniumchromat. Es ist dem Kaliumsalz sehr ähnlich und zersetzt sich schon bei 200°, unter Entwicklung von Stickstoff: $2(NH_4)_2CrO_4, 2MnCrO_4 + 4H_2O = 4MnO + 3Cr_2O_3 + 16H_2O + 4N + 3O$. Die Kaliumdoppelverbindung ist nach des Verfassers Versuchen in den dunklen Niederschlägen enthalten, welche durch Zusammenbringen von Kaliumchromat und Manganlösung entstehen: $3K_2CrO_4 + 2MnSO_4 = (K_2CrO_4, 2MnCrO_4) + 2K_2SO_4$. F. Mylius.

Ueber Chromphosphat von Charles L. Bloxam (*Chem. News* 52, 194). Der grüne amorphe Niederschlag, welchen man mit Natriumphosphat in einer essigsäuren Chromlösung erhält, besitzt nach der mitgetheilten Analyse die Zusammensetzung $Cr_2P_2O_8$ und enthält nach dem Trocknen bei 100° 5 Moleküle Wasser. F. Mylius.

Ueber Antimonverbindungen, welche zum Drucken und Färben dienen von B. W. Gerland (*Journ. chem. Ind.*, 1885, 11, 643—645).

Die Löslichkeit des Quecksilberjodids in Fettkörpern und einigen anderen Lösungsmitteln von C. Mehn (*Pharm. Journ.* III, 327—328). Die Löslichkeit des Quecksilberjodids in fetten Oelen nimmt mit der Temperatur zu; während des Erkaltes der Lösung scheidet sich das Jodid in Krystallen der gelben Modification ab. Durch Hinzufügen von Jodkalium wird die Löslichkeit erhöht. 1000 Theile Mandelöl oder Olivenöl halten bei gewöhnlicher Temperatur 4 Theile Quecksilberjodid in Lösung, Mohnöl 10 Theile, Nussöl

15 Theile, Ricinusöl 20 Theile, Schweinefett 4,5 Theile; 1000 Theile Vaseline lösen nur 0.25 Theile, Benzol 4 Theile; auch Phenol löst das Jodid auf.

F. Mylius.

Untersuchungen über die Unterphosphorsäure von A. Joly (*Compt. rend.* 101, 1058—1061). Verfasser stellt nach Salzer Unterphosphorsäure (*diese Berichte* XI, 2027) durch langsame Oxydation von feuchtem Phosphor in etwas veränderter Versuchsanordnung (siehe Originale) dar und isolirt nun die Säure, indem er das wässerige Säuregemisch mit trockener Soda absättigt, (bis ein Tropfen der verdünnten Lösung Orange No. 3 nicht mehr röthet) und auf $\frac{2}{3}$ Volumen einengt: nach dem Erkalten krystallisirt Natriumhypophosphat aus. Die Menge des Salzes lässt erkennen, dass im Sommer $\frac{1}{10}$, im Winter $\frac{1}{7}$ — $\frac{1}{8}$ des oxydirten Phosphors in Unterphosphorsäure übergegangen ist. Die Lösung von $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ ist sauer gegen Lakmus und neutral gegen Orange No. 3. $\text{Na}_1\text{P}_2\text{O}_6 + 10\text{H}_2\text{O}$ reagirt auf Phenolphthaleïn wie freies Alkali, während $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_6 + 9\text{H}_2\text{O}$ mit Phenolphthaleïn ein fahles Violet erzeugt.

Gabriel.

Ueber die Darstellung der Unterphosphorsäure von A. Joly (*Compt. rend.* 101, 1148—1151). Vermischt man eine kalte Lösung von saurem Natriumhypophosphat mit der äquivalenten Menge Chlorbariumlösung, so fällt $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_6$ gelatinös aus; die Flüssigkeit nimmt dabei saure Reaction an, welche jedoch nach einiger Zeit — schneller beim Durchrühren und Erwärmen auf 50—60° — verschwindet, indem der Niederschlag in Krystalle von $\text{BaH}_2\text{P}_2\text{O}_6$ übergeht. Letzteres ist nur schwer in Wasser löslich; man kann daher in dem durch langsame Verbrennung des Phosphors erhaltenen Säuregemisch die Unterphosphorsäure als Barytsalz ausfällen und zwar in der Weise, dass man die Gesamtavidität der Lösung mittelst Orange (vergl. vorang. Ref.) bestimmt, und nunmehr die Flüssigkeit mit der $\frac{1}{4}$ der Avidität entsprechenden Menge Bariumcarbonat aufkocht, die Lösung erkalten lässt, die Krystalle wäscht, bis das Filtrat nicht mehr Silbernitrat reducirt, und dann aus sehr verdünnter Salpetersäure umkrystallisirt. Die Lösung der freien Unterphosphorsäure scheidet im trockenen Vacuum, rechteckige, anscheinend orthorhombische zerfliessliche Tafeln des Hydrates $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ ab.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Kohlenoxyd auf die Chloride von Blei und Silber von Arthur G. Bloxam (*Chem. News* 52, 183). Es wird eine ältere Angabe von Goebel (*Journ. pr. Ch.* VI, 388) berichtigt, nach welcher Bleichlorid und Silberchlorid in der Hitze durch Kohlenoxyd unter Bildung von Phosgen gas zersetzt werden soll;

dies ist ein Irrthum; wird Kohlenoxyd über die zum Rothglühen erhitzten Chloride geleitet, so findet nur eine minimale Gewichtsabnahme derselben statt, die beim Bleichlorid in 6 Stunden 0.15 pCt. betrug und zum Theil auf die Flüchtigkeit des Salzes zurückzuführen ist; Phosgen konnte keine Spur erhalten werden.

F. Mylius.

Einige Reactionen des Kohlendioxyds, des Kohlendisulfids und des Schwefeldioxyds von Arnold Eiolart (*Chem. News* 52, 183—184). Wenn man einen Strom von Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff über glühendes Kupfer leitet, so erhält man Kohlenoxyd: $\text{CO}_2 + \text{CS}_2 + 2\text{Cu}_2 = 2\text{CO} + 2\text{Cu}_2\text{S}$. Schwefelkohlenstoff und schweflige Säure liefert unter denselben Umständen Kohlensäure: $\text{CS}_2 + \text{SO}_2 + 3\text{Cu}_2 = \text{CO}_2 + 3\text{Cu}_2\text{S}$, etwas Kohlenoxyd ist als secundäres Product beigemischt. Leitet man Schwefelkohlenstoff und schweflige Säure über glühenden Bimstein, so entsteht ebenfalls Kohlensäure, indem sich Schwefel als solcher abscheidet, $\text{CS}_2 + \text{SO}_2 = \text{CO}_2 + 3\text{S}$. Schweflige Säure über glühende Kohlen geleitet, liefert Kohlensäure, wie auch ältere Angaben mittheilen, $\text{SO}_2 + \text{C} = \text{CO}_2 + \text{S}$.

F. Mylius.

Absorptionsmittel für Schwefelkohlenstoff von Arnold Eiolart (*Chem. News* 52, 184). Will man ein Gasgemisch von Schwefelkohlenstoffdampf befreien, so können folgende Absorptionsmittel in Frage kommen: Kautschouk, gepulverter Stangenschwefel, Jod, Kaliumtrijodid wie das vorige in Vereinigung mit Paraffin, starke Lösung von Brom in Bromkalium, Leinöl. Von diesen Mitteln hat sich Jod gut bewährt: es absorbiert grosse Mengen von Schwefelkohlenstoff, von dem es, der Luft ausgesetzt, wieder befreit werden kann; vollkommen absorbierend wirkt Leinöl, wenn es an den Wänden des mit dem Gasgemisch gefüllten Rohres herabläuft.

F. Mylius.

Ein elektrischer Ofen zur Reduction strengflüssiger Metalle von F. Sterry Hunt (*Chem. News* 235—236). Die Gebrüder Cowles in Cleveland Ohio haben einen elektrischen Ofen construirt, mit Hilfe dessen sie im Stande sind die höchsten Temperaturen zu erzielen und selbst leichte Metalle in grösserer Menge aus ihren Sauerstoffverbindungen zu reduciren. Innerhalb des aus feuerfesten Ziegeln hergestellten Ofens befindet sich die zu reducirende Substanz in einer Säule von Kohlefragmenten, eingebettet in Kohlenpulver und Kohlenstücken. 2 Kohleelektroden von $1\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser führen den Strom einer Dynamomaschine von 30 Pferdekraften durch den Kern der kohligen Massen. Es wird hierbei eine solche Hitze entwickelt, dass Platiniridium augenblicklich schmilzt. Quarz, welcher im geschmolzenen Zustande ein spezifisches Gewicht von 2.06—2.07 besitzt,

wurde zum Theil sublimirt erhalten und lieferte Krystalle von Silicium; aus Borsäure wird krystallisirtes Bor gewonnen, aus Corund Aluminium, aus Thon eine Verbindung von Silicium mit Aluminium. Bei Gegenwart von Kupfer erhält man Verbindungen desselben mit den reducirten Elementen; die Kupfersiliciumlegirung enthält 6—7 pCt. Silicium; Thon liefert eine Siliciumaluminiumbronze; auch die Reduction des Mangans, Magnesiums und der Alkalimetalle gelingt mit Hilfe des Ofens. Die »Cowles Electric Smelting Company« geht darauf aus, die Metalle nach diesem Princip in grossem Maassstabe zu gewinnen.

F. Mylius.

Eine elektrische Centrifugalmaschine für Laboratorien von Alexander Watt (*Chem. News* 52, 232). Die kleine Maschine, deren Behälter 4 Zoll im Durchmesser beträgt, wird durch einen mit 4 bis 6 Bichromatelementen gespeisten Elektromotor in Bewegung gesetzt; eine Abbildung lässt die Construction des Apparates erkennen.

F. Mylius.

Ein Apparat für continuirliche Extraction von festen Stoffen durch flüchtige Lösungsmittel von George Stillingfleet Johnson (*Chem. News* 52, 39—40). Anordnung und Function des Apparates geht aus der beigegebenen Zeichnung hervor.

F. Mylius.

Umschalter für Gas- oder Flüssigkeitsströme von E. Obach (*Zeitschr. anal. Chem.* 24, 561—567). Der Apparat ist nur an der Hand der Zeichnungen einfach zu erklären, weshalb hier auf das Original verwiesen werden muss.

Will.

Ueber graduirte Röhren mit weissbelegter Rückwand und schmalem dunkelgefärbtem Emailstreifen zur genauen Ablesung des Meniscus von Rob. Müncke (*Chem.-Zeitg.* IX, 1515). Bei der Beobachtung der im Rohr enthaltenen Flüssigkeit erscheint der dahinter befindliche schwarze Streif in Folge einer Spiegelung im Meniscus bis auf einen Punkt eingeschnürt, wodurch eine scharfe Ablesungsmarke gegeben ist.

F. Mylius.

Organische Chemie.

Ueber die Aethylenglycolsäure von C. A. Lobry de Bruyn (*Rec. trav. chim.* IV, 221—230). Das Nitril der Säure wird erhalten, indem man eine Mischung von pulverförmigem Cyankalium und einer ätherischen Acroleinlösung nach und nach mit Eisessig versetzt; der ätherische Auszug hinterlässt beim Verdunsten des Aethers das Cyanid $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CN}$ als ein gelbliches Oel, welches sich bei der Destillation zersetzt und nicht völlig gereinigt werden konnte. Durch Verseifen desselben mit verdünnter Salzsäure entsteht die Aethylenglycolsäure, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$, deren Isolirung mit Hilfe des krystallisirbaren Zinksalzes geschah. Sie bildet sehr hygroskopische Krystalle von der Consistenz des Camphers und dem Schmelzpunkt 40° und ist löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Bei $190-210^\circ$ zersetzt sie sich unter Entwicklung von Kohlensäure. Das Zinksalz enthält 3 Moleküle Krystallwasser, welches bei 100° entweicht; die übrigen Salze sind meist amorph und in Wasser leicht löslich. Mit Hilfe einer Additionsverbindung der Säure mit 2 Atomen Brom vom Schmelzpunkt 80° hofft der Verfasser zur Synthese der Erythrinsäure zu gelangen.

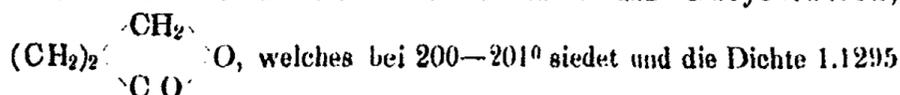
F. Mylius.

Zerfall von fetten Säuren durch Hitze von Hanriot (*Compt. rend.* 101, 1156—1158). Bernsteinsaures Calcium mit überschüssigem, gelöschtem Kalk erhitzt giebt Kohlensäure und Aethan neben geringen Mengen einer Flüssigkeit; Adipinsäure liefert unter denselben Bedingungen Kohlensäure und Butan. Glycolsaures Calcium giebt sehr geringe Mengen flüssiger Producte, ferner Methan (2 Moleküle), Wasserstoff (1 Molekül), etwas Kohle und keinen Methylalkohol, wogegen milchsaures Calcium mit 2 Theilen Kalk vermischt Aethylalkohol (bis zu 25 pCt. der theoretischen Menge) und Kohlensäure liefert. Aus brenztraubensaurem Calcium und Kalk wurde etwas Aldehyd gewonnen.

Gabriel.

Ueber die normalen und primären Monochlorbutyryl-derivate von L. Henry (*Compt. rend.* 101, 1158—1161). Trimethylenchlorbromid, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, giebt mit alkoholischem Cyankalium γ -Chlorbuttersäurenitril, eine hässlich riechende, scharf schmeckende Flüssigkeit, welche die Dichte 1.162 bei 10° zeigt, bei $195-197^\circ$ unzersetzt siedet, in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich ist, und durch concentrirte Salzsäure auf dem Wasserbade in γ -Chlorbuttersäure übergeht. Die Säure ist zähflüssig, riecht buttersäureartig, schmeckt brennend, hat die Dichte 1.2498 bei 10° , löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, wirkt schwach

ätzend, erstarrt zu kleinen, bei 10—10.5° schmelzenden Blättchen und zerfällt bei der Destillation in Salzsäure und Butyrolacton,



bei 10° zeigt. Aus dem obigen Nitril, Methyl- resp. Aethylalkohol und Salzsäuregas erhält man Methyl- γ -chlorbutyrat (Siedepunkt 173—174° bei 758 mm, Dichte 1.1894 bei 10°) resp. Aethyl- γ -chlorbutyrat (Siedep. 183—184°, Dichte 1.1221 bei 10°). γ -Chlorbutyrylchlorid, aus der Säure und Phosphortrichlorid bereitet, riecht erstickend, siedet bei 173—174° unter 750 mm Druck und hat die Dichte 1.2679 bei 10°. γ -Chlorbutyramid krystallisirt in Nadeln, welche bei 88—90° schmelzen, ist wenig in Wasser, leicht in warmem Alkohol löslich und nicht destillirbar.

Gabriel.

Wirkung des Chlors auf trockenes Chloral von Henri Gautier (*Compt. rend.* 101, 1161—1162). Eine trockene 10 L-Flasche wird mit 10 g trockenem Chloral beschickt, dann mit Chlor gefüllt und dem Sonnenlichte ausgesetzt: nach 2—3 Stunden ist die Farbe des Chlors verschwunden und ein Theil des Chlorals (der andere bleibt unangegriffen) nach der Gleichung: $\text{CCl}_3 \cdot \text{COH} + 4\text{Cl} = \text{CCl}_4 + \text{COCl}_2 + \text{HCl}$ zersetzt worden.

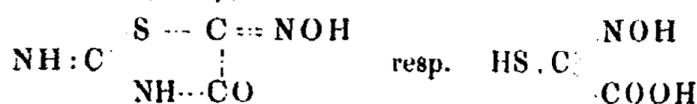
Gabriel.

Einwirkung der Salpetersäure auf die Amine, Amidosäuren und Säureamide. Kap. IV. **Amide und Methylamide zweibasischer Säuren** von A. P. N. Franchimont (*Rec. trav. chim.* IV, 195—211; vergl. diese Berichte XVII, Ref. 418 und XVIII, Ref. 146). Oxamid entwickelt 1 Molekül Kohlensäure, 1 Molekül Kohlenoxyd und 1 Molekül Stickoxydul; die gleichen Producte wurden aus Oxaminsäure und Oxamäthan erhalten. — Symmetrisches Dimethyloxamid verbindet sich mit 2HNO_3 zu einer festen dissociirbaren Verbindung; mit einem Ueberschuss der Salpetersäure entsteht Dinitrodimethyloxamid vom Schmelzpunkt 124° in farblosen Nadeln, welche in heissem Alkohol löslich sind, erhitzt unter Entwicklung von Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickoxyd und Cyan zersetzt werden und durch Zinkstaub und Essigsäure in Dimethyloxamid zurückverwandelt werden können. — Symmetrisches Malondimethylamid, Schmelzpunkt 136° (Freund fand 128°), giebt eine geringe Ausbeute an Malondinitrodimethylamid, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 150°. löslich in Alkohol. — Symmetrisches Succindimethylamid entwickelt wenig Gas und liefert Methylnitrat und Bernsteinsäure. — Succintetramethylamid aus Succinylchlorid und Dimethylamin (Schmelzpunkt 81°) giebt Nitrodimethylamin. — Isosuccindimethylamid aus Succinylchlorid oder Methylmalonsäureäther und Methylamin (farblose Nadeln, Schmp. 154°) giebt im Wesentlichen Kohlen- und Stickoxydul. —

Symmetrisches Dimethylmalondimethylamid aus dem Methyläther oder dem Chlorid der Dimethylmalonsäure (diese schmilzt bei 182—183° unter Zersetzung in Kohlensäure und Isobuttersäure; ihr Methyläther siedet bei 177—178° bei 753 mm Druck, ihr Chlorid gegen 165). Lange Nadeln, Schmelzpunkt 123°, leicht in Wasser und in Alkohol, wenig in Aether löslich. Es entwickelt nur Stickoxydul in theoretischer Menge, im Uebrigen entsteht Methylnitrat und Dimethylmalonsäure. — Dimethylmalontetramethylamid, mit Hilfe von Dimethylamin gewonnen (Schmp. 80°, Sdp. 276°), giebt in 18 Stunden kein Gas, sondern die theoretische Menge Nitrodimethylamin und Dimethylmalonsäure.

F. Mylius.

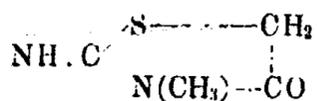
Beiträge zur Kenntniss der Sulphydantoïne von Rudolf Andreasch (*Monatsh. f. Chem.* 6, 821—843). Nitrososulphydantoïn (*diese Berichte* XII, 967) und die daraus durch Spaltung mit Basen hervorgehende Nitrosothioglycolsäure (*diese Berichte* XIII, 601) sind Isonitronitrosoverbindungen, da ersteres durch Digestion mit verdünnter Salzsäure bei 115—120° unter Bildung von Hydroxylamin zerfällt ($C_3H_3N_3SO_2 + 5H_2O + 3HCl = CO_2 + H_2S + (COOH)_2 + 2NH_4Cl + NH_3OCl$); sie erhalten also die Formeln



Die Spaltung der letzteren Verbindung in Rhodanwasserstoff, Wasser und Kohlensäure ist dem Verhalten anderer Isonitrosoverbindungen, z. B. des Oximidoessigesters (*diese Berichte* XVII, Ref. 14) und der Isonitrosomalonsäure (*diese Berichte* XVI, 608), analog, welche Blausäure liefern. — Uebergiesst man Isonitrososulphydantoïn mit mässig verdünnter Salzsäure und trägt Zinnfolie ein, so geht es allmählich in Lösung, und man erhält im Wesentlichen Thioharnstoff und Glycocoll; daneben entsteht eine Substanz, welche das Gelbwerden der Reductionsflüssigkeit beim Stehen oder Eindampfen an der Luft verursacht, mit Aether extrahirt werden kann und nach Verdunsten desselben als rothbrauner, undeutlich krystallinischer Rückstand verbleibt, in Wasser und Alkohol mit goldgelber und in alkalischen Medien mit purpurrother Farbe sich löst (C = 33.5, H = 3.18, S = 24.88, N = 10.10 pCt.).

Durch Jodwasserstoffsäure wird Isonitrosothioglycolsäure sowie Isonitrososulphydantoïn in Glycocoll übergeführt; dabei liefert das Isonitrososulphydantoïn gleichzeitig den sich gelbfärbenden Körper und offenbar Thioharnstoff. Durch Erwärmen von β -Jodpropionsäure mit wenig Wasser auf 100°, Eintragen von 1 Molekül Thioharnstoff und Einengen des Reactionsproductes zu einem dünnen Syrup und Zusatz von Lauge bis zur oben alkalischen Reaction erhält man

nach mehrstündigem Stehenlassen Nadeln oder Prismen von Imidocarbamin- β -thiomilchsäure, $(\text{NH})(\text{NH}_2) : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$, welche sich schwer in kaltem Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösen und über Schwefelsäure unter Wasserverlust porcellanartig werden. Die Verbindung schmilzt bei $175-176^\circ$, giebt kein Isonitrosoprodukt, zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Cyanamid (resp. Dicyandiamid) und β -Thiomilchsäure (vergl. Lovén, *diese Berichte* XVII, Ref. 320) und wird in salzsaurer Lösung ($50-60^\circ$) mittelst Kaliumchlorats (1 Molekül) zu Harnstoff und β -Sulfonpropionsäure, $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, oxydirt; letztere wurde als Baryumsalz, $\text{C}_3\text{H}_4\text{BaSO}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$, fettglänzende Blättchen, isolirt; das Silbersalz bildet wasserfreie Blättchen, die freie Säure einen stark sauren Syrup; sie entsteht auch, wenn man Imidocarbaminthiomilchsäure mit Brom oxydirt. Methylsulphydantoïn,



wird erhalten, wenn man Methylthioharnstoff und Chloressigsäure (1:1 Molekül) in wässriger Lösung auf 100° so lange erwärmt, bis eine Probe durch ammoniakalische Silberlösung sich nicht mehr schwärzt, und dann mit Ammoniak genau neutralisirt: es entsteht ein Brei zarter Nadeln, die man aus siedendem Wasser umkrystallisirt; sie lösen sich in Alkohol und Aether. Die Substanz geht in wässriger Lösung durch salpetrige Säure in Isonitromethylsulfohydantoïn, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{SO}_2$, über, ein zartes, schwach röthlichgelbes oder orangerothes Pulver, welches in kaltem Wasser nahezu unlöslich, sich in siedendem Wasser und heissem Alkohol, ferner schwach in Aether löst und bei raschem Erhitzen verpufft.

Gabriel.

Darstellung des Benzoyloxyessigsäthers und des Cyanacetophenons von Haller (*Compt. rend.* 101, 1270--1273). Analog der Darstellung des Acetyloxyessigsäthers etc. (vergl. *diese Berichte* XV, 2363; 2644) bereitet Verfasser Benzoyloxyessigsäther, indem er zu einer gekühlten Lösung von 20 g Benzoyloxyessigsäther eine Lösung von 2.4 g Natrium in 30 g Alkohol fügt und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction Chloreyau hindurchleitet, dann filtrirt, eindampft, mit Wasser löst und mit Aether ausschüttelt. Die wässrige Schicht wird mit Schwefelsäure übersättigt und wiederholt mit Aether extrahirt; die Extracte hinterlassen röthliches Oel, welches schliesslich Krystalle absetzt, die man abgiesst und umkrystallisirt: sie stellen durchsichtige Prismen dar, lösen sich in Alkohol, Aether, Kali und Soda, schmelzen bei 37.5° ; in alkoholischer Lösung reagiren sie sauer, röthen sich mit Eisenchlorid und bilden Salze mit Basen, z. B. $(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ und $(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NO}_3)_2\text{Ca}$ (farblose Krystalle). Der

Aether wird durch alkoholische Salzsäure in Benzoesäure- und Essigäther, Kohlensäure und Salmiak verwandelt und durch 12stündiges Kochen mit 120 cem Wasser in Kohlensäure, Alkohol und Cyanacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2CN$, zerlegt; letzteres bildet alkohol- und ätherlösliche, bei 76.5° schmelzende Nadeln. Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Homologen des Acetaldehyds und Ammoniak auf Acetessigäther (resp. Benzoylacetessigäther) von Franz Engelmann (*Ann.* 218, 37—71). Die Reaction zwischen Acetessigäther, Ammoniak und Propyl- oder Isobutyl- oder Valeraldehyd verläuft völlig analog derjenigen, welche der Aethylaldehyd zeigt (vgl. Hantzsch, *diese Berichte* XV, 2912, vgl. a. XVIII, 1744), indem nach der Gleichung $2C_6H_{10}O_3 + XCOH + NH_3 = 3H_2O + C_{13}H_{18}XO_4N$ Pyridinderivate entstehen, welche im Kern das Alkoholradical X enthalten. Acrolein gab unter analogen Bedingungen ein negatives Resultat, und aus Benzoylessigäther (statt Acetessigäthers) entstand mit Aldehydammoniaken kein stickstoffhaltiger Körper.

I. 10 g Propylaldehyd, 45 g Acetessigäther und die obiger Gleichung entsprechende Menge alkoholisches Ammoniak werden 1 Stunde unter Rückflusskühlung gekocht, wobei ca. 70—76 pCt. der Theorie an Hydroparvolindicarbonsäureäther, $C_{15}H_{23}O_4N$, resultiren, welcher bei 110° schmelzende, hellblau fluorescirende Prismen bildet, sich nicht in Wasser, leicht in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löst und mit Alkohol übergossen durch salpetrige Säure zu Parvolindicarbonsäureäther, einem dicken, bei $305—308^\circ$ siedenden, wasserunlöslichen Oel oxydirt wird. Durch 4—5stündige Digestion im Rohr bei 100° mit grossem Ueberschuss von alkoholischem Kali erhält man aus dem Aether das Kaliumsalz der Parvolindicarbonsäure $C_{11}H_{13}O_4N$, welche in das Silber-salz übergeführt und aus diesem, mit Schwefelwasserstoff abgeschieden, flächenreiche Krystalle bildet, die ziemlich leicht in kaltem Wasser und auch Alkohol, sehr leicht in heissem Wasser löslich sind, sauer und etwas bitter schmecken und bei $289—290^\circ$ unter totaler Zersetzung schmelzen [Salze: $C_{11}H_{11}O_4NBa + 3H_2O$ Blättchen; $(C_{11}C_{13}O_4)_2HCl + H_2O$. Prismen]. Mit 2 Theilen Kalk destillirt giebt das Kalisalz Parvolin, $C_5H_7N(C_2H_5)(CH_3)_2$ (γ , α , α'), ein wasserhelles, bei 186° siedendes, aromatisch riechendes Oel von der Dichte 0.916 bei 14° , welches löslicher ist in kaltem Wasser (73 Th.) als in heissem; die wässrige Lösung der Base wird von vielen Metallsalzen gefällt und giebt mit Chromsäure das Dichromat, welches bei $180—200^\circ$ sich zersetzt; das Platinsalz schmilzt bei $210—211^\circ$.

II. 14 g Isobutylaldehyd, 15 g Acetessigäther und das nöthige alkoholische Ammoniak (s. o.) geben, wie oben behandelt, 60—65 pCt.

der theoretischen Ausbente an Hydroisopropyllutidindicarbonsäureäther, $C_5N(C_3H_7)(CO_2C_2H_5)_2(CH_3)_2H_2$, vom Schmp. 97° (schwach (hellblau) fluorescirende Prismen, nicht in Wasser, schwer in kaltem, verdünntem, leicht in absolutem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform löslich), welcher mit salpetriger Säure behandelt (s. o.) gegen Erwartung keinen Isopropyllutidindicarbonsäureäther, sondern Lutidindicarbonsäureäther, $C_5HN(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)_2$, liefert; letzterer löst sich leicht in heissem Alkohol und den übrigen Lösungsmitteln, aber nicht in Wasser, bildet grosse, bei 73° schmelzende und bei $301-302^\circ$ unzersetzt siedende Prismen, wird durch alkoholisches Kali leicht in das Kalisalz (Nadeln) übergeführt, aus welchem Salzsäure Lutidindicarbonsäure, $C_5H_9O_4N + \frac{1}{2}H_2O$, abscheidet, die reichlich von heissem Wasser, sehr wenig von Alkohol und Aether aufgenommen wird, feine Nadeln bildet, sehr hoch schmilzt und ohne partiellen Zerfall das Wasser nicht abgibt. [Salze: $C_5H_7O_4NBa + 2H_2O$ Krystallkrusten; $C_5H_7NO_4Pb + 2H_2O$ amorph, dann Prismen; $C_5H_9NO_4HCl + 2H_2O$, Prismen]; die Lutidindicarbonsäure liefert mit Kalk destillirt ein mit dem Epstein'schen (s. vorang. Ref.) identisches, d. h. $\alpha\alpha$ -Lutidin.

III. 30 g Valeraldehyd und 90 g Acetessigäther geben mit der genügenden Menge Ammoniak (s. o.) mehrere Stunden erhitzt, dann mit etwas Salzsäure versetzt, in 2 Volumen Wasser gegossen, durchgerührt und über Nacht stehen gelassen ca. 70 pCt. der Theorie an Hydroisobutyllutidindicarbonsäureäther, $C_{17}H_{27}O_4N$, der bei 100° schmilzt, aus verdünntem Alkohol oder Petroläther in langen Prismen ausschiesst, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig sich löst und noch schwach fluorescirt, durch salpetrige Säure (s. o.) zu Isobutyllutidindicarbonsäureäther, $C_{17}H_{25}NO_4$, oxydirt wird; letzterer siedet bei $312-318^\circ$, ist zähflüssig [Salze: $C_{17}H_{25}O_4N.HCl$, asbestählich; $(C_{17}H_{25}O_4N)_2H_2PtCl_6$, würfelförmliche Prismen vom Schmp. $207-208^\circ$] und geht durch kochendes alkoholisches Kali in Isobutyllutidindicarbonsäure, $(C_5N(C_4H_9)(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)(COOH))$, über. Selbige wird aus dem Quecksilberoxydsalz mit Schwefelwasserstoff isolirt, schmilzt bei 135° (im Wasser unter 100°), tritt in rosettenartig vereinten Prismen auf, ist leicht in Wasser und Alkohol löslich, bildet Salze, z. B. $(C_{15}H_{20}O_4N)_2Ba + 5H_2O$ (Blättchen); $(C_{15}H_{20}O_4N)_2Ca + 4H_2O$ (Blättchen); $C_{15}H_{21}O_4N.HCl + 2H_2O$ (Prismen) und wird beim Kochen des Kalisalzes mit concentrirter Kalilauge zu Isobutyllutidindicarbonsäure verseift, die man durch das Quecksilberoxydsalz (Prismen) reinigt und darnach in Prismen erhält. Die Dicarbonsäure, $C_{13}H_{17}O_4N + 2H_2O$, ist ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und heissem Alkohol löslich, schmilzt wasserfrei

bei 273° unter Zersetzung, krystallisirt monosymmetrisch ($a:b:c = 0.3541:1:0.989$; $\beta = 76^{\circ} 5'$), bildet Salze. z. B. $C_{13}H_{15}O_4NBa + 5H_2O$ (Krusten); $C_{13}H_{15}O_4NCu + 3H_2O$ (Pyramiden); $C_{13}H_{17}O_4N.HCl$ (rhomboëderartig) und liefert mit Kalk Isobutyl-lutidin, $C_5H_9N(C_4H_9)(CH_3)_2$ (γ, α, α'), welches bei $210-213^{\circ}$ siedet, bitter schmeckt, angenehm riecht, die Dichte 0.8961 bei 18° zeigt, in kaltem Wasser weit löslicher ist als in heissem und u. A. die Salze $(C_{11}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$ (krystallinisch, Schmp. $208-209^{\circ}$) und $(C_{11}H_{17}N)_2H_2Cr_2O_7$ (Blättchen) bildet.

IV. Aus Acrolein, Acetessigäther und Ammoniak war kein festes Reactionsproduct zu erzielen; der Aether war nahezu unangegriffen.

V. 12.5 g Benzoylessigäther und 2 g Aldehydammoniak in wenig Alkohol gaben nach dem Erhitzen und ebenso beim Stehenlassen eine feste Masse, welche aus Alkohol umkrystallisirt bei 82° schmilzt und als Aethylidendibenzoylessigäther, $C_{24}H_{26}O_6$ (siehe *diese Berichte* XVIII, 2585) angesprochen wird. Auch Benzoylessigäther allein vermochte sich im Gegensatz zum Acetessigäther (Hantzsch, *diese Berichte* XVII, Ref. 12) selbst durch längeres Stehen mit Schwefelsäure nicht zu polymerisiren.

Gabriel.

Ueber die Condensation von Zimmtaldehyd mit Acetessigäther und Ammoniak von Wilhelm Epstein (*Ann.* 281, 1-36). Ueber den Plan und die Resultate vorliegender Arbeit hat bereits A. Hantzsch in *diesen Berichten* XVIII, 1744 berichtet. Es genügt also, Bereitung und Eigenschaften der dargestellten Verbindungen anzuführen. Um Benzylidendihydrocollidindicarbonsäureäther, $[C_5N.(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)_2(CH:CH.C_6H_5), H_2]$, zu bereiten, werden 50.5 g Zimmtaldehyd, 100 g Acetessigäther und 71.4 g 11proc. alkoholischem Ammoniak in verschlossenem Kolben etwa 2 Stunden stehen gelassen, dann ausgegossen und erstarrten gelassen; es resultirten schliesslich 80.6 pCt. der theoretischen Ausbeute obigen Aethers; derselbe löst sich viel leichter in heissem als kaltem Alkohol, bildet sternförmige Nadeln, sintert bei 146° , schmilzt bei $148-149^{\circ}$ und wird (in Alkohol suspendirt) durch salpetrige Säure zu Benzylidencollidindicarbonsäureäther, $C_{21}H_{23}O_4N$, oxydirt, welcher leicht in Alkohol und Aether löslich, bei 39° schmilzt, mit Säuren krystallisirte, durch Wasser zersetzbare Salze bildet, ein Platinsalz, $(C_{21}H_{23}O_4N)_2.H_2PtCl_6$, in orangefarbenen, sternförmigen, bei 195° schmelzenden Nadelchen liefert und mit dem $1\frac{1}{4}$ fachen der theoretisch nöthigen Menge alkoholischen Kalis gekocht in benzylidencollidindicarbonsaures Kali, $C_{17}H_{13}K_2O_4N$ (selbiges krystallisirt mit $2\frac{1}{2}$ bis 3 Mol. H_2O) übergeht; die daraus isolirte freie Säure $C_{17}H_{13}O_4N + 2H_2O$ schmilzt bei $218-219^{\circ}$, im wasserfreien Zu-

stand bei 241°, schmeckt bitter, ist schwer in heissem Wasser, Chloroform, Aether, nicht in Benzol, sehr leicht in heissem Alkohol löslich, bildet federartige oder tafelfartige Krystalle, liefert ein Platinsalz in rothgelben, kugeligen Aggregaten, giebt in Ammoniak gelöst mit Metallsalzen keine oder unkrystallinische Fällungen und mit Salzsäure ein durch Wasser zersetzliches Chlorhydrat. Das Kaliumsalz (3 Mol.) wird durch Kaliumpermanganat (8 Mol.) in kalter, wässriger Lösung nach wenigen Stunden zu Benzoesäure und Lutidintricarbonsäure, $C_7N(CH_3)_2(COOH)_3$, oxydirt: letztere wird von ersterer durch Auskochen mit Aether aus Alkohol befreit, ist schwer selbst in kochendem Alkohol, fast gar nicht in Aether, Benzol und Chloroform löslich, krystallisirt in 4—6seitigen Prismen, schmeckt sauer, bräunt sich von 220° an, zersetzt sich höher erhitzt ohne Schmelzung und löst sich in 560 Theilen Wasser von 8°; ihr Chlorhydrat zerfällt durch Wasser und Alkohol, ihre Salze mit Schwermetallen sind schwer löslich und krystallisiren meist gut: $C_{10}H_6Ag_3O_6N + 3H_2O$; $C_{10}H_6pb_3O_6N + 3H_2O$; $C_{10}H_6Cu(NH_4)O_6N + 4H_2O$. Die Säure — sie ist von der durch Hautzsch (*diese Berichte* XV, 2915 und XVII, 2908) bereiteten verschieden — wurde durch Destillation mit der 3fachen Menge Aetzkalk im Wasserstoffstrom in Lutidin ($\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin) C_7H_9N [daneben Benzol und Benzylidencollidin (?)] übergeführt, welches bei 145—146° siedet, scharf, beissend schmeckt, sich mit kaltem Wasser mischt, um sich beim Erwärmen wieder auszuscheiden: das Platinsalz, $C_7H_9NHCl)_2PtCl_4$, bildet orangerothe, bei 215—216° schmelzende Krystalle, das Goldsalz ist hellgelb, krystallinisch und schmilzt bei 122—123°, das Chlor-, Brom-, Jodhydrat und Nitrat bilden zerfliessliche Nadeln, das Pikrat hellgelbe, bei 161° schmelzende Nadeln; das Dichromat, $(C_7H_9N)_2H_2Cr_2O_7$, (aus wässrigem Lutidin und Chromsäure) bildet anfangs ein Oel, welches in bei 92° schmelzende Krystalle übergeht; $(C_7H_9N.NH_3)H_2Cr_2O_7$ (aus dem Chlorhydrat, Chromsäure und Ammoniak) bildet gelbe, bei ca. 160° schmelzende Prismen. Wässrige Lutidinlösung ruft in den meisten Metallsalzen Fällungen hervor und giebt mit Silbernitrat mikroskopische Nadeln von der Formel $(C_7H_9N)_2AgNO_3$. Vorbeschriebenes Lutidin wird durch Erwärmen mit der 6fachen Menge Kaliumpermanganat nach einigen Stunden oxydirt zu Pyridindicarbonsäure vom Schmp. 236—237°: selbige schmeckt rein sauer, löst sich nur schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und Alkohol und etwas in warmem Aether, bildet Schüppchen oder Nadeln (letztere enthalten $1\frac{1}{2}H_2O$) und ist in ihrem Verhalten nach (vgl. *diese Berichte* XVIII, 1745 ff.) als $\alpha\alpha'$ -Pyridindicarbonsäure (synthetische Isocinchomeronsäure) aufzufassen. Vgl. a. ebend. XVIII, 883.

Gabriel.

[2°]

Ueber die Oxydation der Olein- und der Elaidinsäure mittelst Kaliumpermanganats in alkalischer Lösung von A. Saytzev (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 (1), 417—435). Die vorliegende, noch nicht abgeschlossene Untersuchung veröffentlicht Verfasser bereits jetzt nur in Anbetracht der in *diesen Berichten* XVIII, 1268 erschienenen vorläufigen Mittheilung von Max Gröger. Bei der unmittelbaren Oxydation der Oleinsäure (10 g) mit der gleichen Menge von Kaliumpermanganat in 200 g Wasser scheidet sich beim Schütteln Manganhyperoxyd aus, während die Flüssigkeit grün wird. Zur Vollendung der Oxydation wurde dies Gemenge bis zum anderen Tage stehen gelassen, dann erwärmt, filtrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die in den Aether übergegangene Säure wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in glänzenden, bei 108° schmelzenden Blättchen erhalten, die sich als die noch nicht vollkommen reine Azelainsäure, $C_7H_{14}(CO_2H)_2$, herausstellten. Die Mutterlaugen enthielten noch ein Gemenge anderer krystallinischer Säuren, die jedoch nicht näher untersucht wurden.

Die Oxydation der Oleinsäure in alkalischer Lösung wurde in der Art ausgeführt, dass zu einer durch Schnee gekühlten Lösung von oleinsaurem Kalium — dargestellt durch Eingiessen von 168 g Oleinsäure in 1 L einer wässrigen Lösung von 50 g Aetzkali — allmählich etwa 3 L einer 168 g Kaliumpermanganat haltenden Lösung, unter beständigem Rühren, gebracht wurden. Nach dem Zusammen giessen wurde die erhaltene grüne, einen reichlichen Niederschlag von Manganhyperoxyd enthaltende Lösung erst bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann einige Stunden lang gekocht und filtrirt. Schwefelsäure schied aus dem Filtrate eine krystallinische Säure aus, die mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurde, wobei aus 170 g der rhombische Täfelchen bildenden Säure nach weiterem Umkrystallisiren 120 g, die bei 132.5° schmolzen, erhalten wurden. Nach wiederholtem Waschen mit warmem Wasser und nach dem Trocknen mit Aether stieg aber der Schmelzpunkt auf 136.5° . Der Erstarrungspunkt lag bei 119° . Die Analyse und die Erforschung der Salze führten zur Formel $C_{17}H_{33}(OH)_2CO_2H$, der der Dioxystearinsäure. Die oxystearinsäuren Salze $C_{18}H_{35}NaO_4$ und $C_{18}H_{35}KO_4$ wurden durch Sättigen der Säure mit wässrigen Lösungen von Potasche und Soda und Krystallisiren aus Alkohol erhalten. Aus den Lösungen dieser Salze in Wasser konnten dann durch Füllen die gleichfalls aus Alkohol krystallisirenden Salze des Ca, Ba, Zn und Ag dargestellt werden. In Wasser ist die Dioxystearinsäure unlöslich. Mit Jodwasserstoff bildet sie die dickflüssige, ölige Jodstearinsäure, $C_{18}H_{35}JO_2$, zu deren Darstellung Phosphortrijodid mit Wasser und der Dioxystearinsäure mehrere Stunden hindurch auf

dem Wasserbade erwärmt wurde. Die entstandene Jodstearinsäure wurde dann durch Aether aufgenommen. Bei der Reduction in alkoholischer Lösung mit rauchender Salzsäure und Zink gab dieselbe Stearinsäure. Um die Oxystearinsäure darzustellen, wurde frisch gefälltes Silberoxyd allmählich mit einer Lösung der Jodstearinsäure in Aether bis zur Verflüchtigung des letzteren verrieben, auf dem Wasserbade erwärmt, mit Salzsäure versetzt und mit heissem Alkohol ausgezogen. Die mit Aether ausgewaschene und aus Alkohol umkrystallisirte sechsseitige Tafelchen bildende Oxystearinsäure $C_{18}H_{35}(OH)O_2$ schmilzt bei $83.5-85.5^\circ$ und erstarrt bei $68-63^\circ$.

Eine Dioxystearinsäure hat bereits Overbeck aus der aus der Oleinsäure beim Einwirken von Brom entstehenden Verbindung $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ (*Ann.* 140, 72) dargestellt und dieselbe Isodioxystearinsäure genannt. Saytzev beweist nun, dass diese Säure mit seiner Dioxystearinsäure identisch ist. Er stellte zu diesem Zwecke die Säure von Overbeck auf folgende Weise dar. Frisch gefälltes Silberoxyd wurde mit einer Lösung des Bromids der Oleinsäure in Aether verrieben, dann auf dem Wasserbade erwärmt, das Silbersalz mit Salzsäure gekocht, filtrirt und mit heissem Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung wurde mit einer starken Aetzkalilauge gekocht, das Kaliumsalz mit Schwefelsäure zersetzt und die sich ausscheidende Säure aus Alkohol umkrystallisirt, mit Aether gewaschen und wieder aus Alkohol krystallisirt. Die erhaltenen tafelförmigen Krystalle wiesen alle die oben beschriebenen Eigenschaften der Dioxystearinsäure auf. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke erleidet die Dioxystearinsäure eine tiefgehende Zersetzung. Wird sie aber unter einem Drucke von 100—150 mm destillirt und das zu Anfang und zuletzt Uebergende gesondert aufgefangen, so kann aus der Hauptfraction durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether ein ziemlich gut krystallisirendes Präparat erhalten werden. Dasselbe erwies sich als eine bei $77-79^\circ$ schmelzende und bei $69-66^\circ$ erstarrende Säure, der wahrscheinlich die Formel $C_{18}H_{34}O_3$ zukommt.

Oxydation der Elaïdinsäure. Von dieser durch Einwirken der salpetrigen Säure auf Oleinsäure dargestellten Säure wurden 14 g mit 14 g Kaliumpermanganat, 5 g Aetzkali und 1500 g Wasser ebenso wie bei der Oxydation der Oleinsäure behandelt. Es wurden hierbei 10 g einer in Wasser unlöslichen Säure, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether bis zu constantem Schmelzpunkte bei $99-100^\circ$ schmolz und bei $86-85^\circ$ erstarrte. Die Analyse und die dargestellten Salze des Natriums und Silbers zeigten, dass auch hier eine einbasisch-dreiwertige Dioxystearinsäure entstanden war, die sich aber von der aus der Oleinsäure erhaltenen Dioxystearinsäure, ausser den verschiedenen Schmelz- und Erstarrungstemperaturen, noch durch ihre bedeutend grössere Löslichkeit in Alkohol und in Aether unter-

schied. — Aus den beiden isomeren Säuren, der Oleinsäure und der Elaëdinsäure, bilden sich also bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganats auch zwei isomere Dioxystearinsäuren, entsprechend der Gleichung: $C_{18}H_{34}O_2 + O + H_2O = C_{18}H_{32}O_4$. Dieses Verhalten gehört zu den wenigen sicher festgestellten Thatsachen, die für die Isomerie der Olein- und Elaëdinsäure sprechen.

Jawels.

Ueber einige Harzsäuren aus der Familie der Abietineen von P. Perrenoud (*Chem. Zeitung* IX, 1590—1591). Aus verschiedenen Harzsorten konnten nur 2 Harzsäuren dargestellt werden, nämlich Abiëtinsäure vom Schmelzpunkt 165° und Pimarsäure vom Schmelzpunkt 148°. Beide sind isomer und entsprechen in der Zusammensetzung dem Ausdruck $C_{10}H_{14}O$. Für die Pimarsäure muss diese Formel vervierfacht werden, da ein krystallisirtes, saures Ammoniumsalz der Zusammensetzung $C_{40}H_{56}(NH_4)O_4$ herstellbar ist. Das amerikanische Colophonium sowie das Wurzelharz der Kiefern enthält Abiëtinsäure, während im Stammharz Pimarsäure enthalten ist, ebenso im Galipot. Die Darstellung der Säuren wird angedeutet, und einige Farbenreactionen derselben werden beschrieben. (Vergl. Liebermann, *diese Berichte* XVII, 1884.)

F. Mylius.

Beiträge zur Kenntniss der Knallsäure von L. Scholvien (*Journ. pr. Chem.* 82, 461—489). Dem in *diesen Berichten* XVII, Ref. 477 Mitgetheilten ist hinzuzufügen: Wird die möglichst schnell bereitete Mischung von Knallnatriumlösung und Schwefelsäure sofort mit Aether behandelt und die abgehobene Aetherlösung sogleich mit Silbernitrat geschüttelt, so erhält man reines Knallsilber. Schon im Verlauf von 10 Minuten setzt sich die Knallsäure in ätherischer Lösung in Isocyanursäure und Isocyanilsäure um; die Isocyanursäure dann weiter in β -Isoufulminursäure. Die in Aether verhältnissmässig schwer lösliche Isocyanursäure krystallisirt aus wasserhaltigem Aether oder aus Wasser mit 3 ag und schmilzt in diesem Zustande bei 81°. Ueber Schwefelsäure entwässert und aus wasserfreiem Aether umkrystallisirt bildet sie wasserfrei ein weisses Pulver, welches beim Erhitzen auf 106° und beim Reiben heftig explodirt, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether, leicht auch in lauwarmem Wasser. Sie liefert beim Erwärmen mit Salzsäure Hydroxylamin, mit Kalilauge Ammoniak. Sie bildet primäre, secundäre und tertiäre gefürbte Salze. Das Diammoniumsalz wird aus der alkoholischen Lösung der Säure durch alkoholisches Ammoniak als gelbes, amorphes Pulver gefällt. Aus der kalt bereiteten, wässrigen Lösung setzen sich nach einiger Zeit gut ausgebildete Krystalle des Monoammoniumsalzes ab. Beim Erwärmen mit Wasser zerfallen beide Salze in Guanidin, Ammoniak und Kohlensäure. Das Dimethylaminsalz wird wie das Diammoniumsalz gewonnen; es krystallisirt in gelben Nadeln. Das Trikalium-

salz ist gelb, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Bleiacetat fällt aus der wässrigen Lösung der Säure das Salz $C_3N_3O_3HPb + aq$ als gelbes Pulver; Silbernitrat das Salz $C_3N_3O_3HAg_2 + aq$ als zinnberrothen, gallertartigen Niederschlag, der getrocknet ein rothes Pulver darstellt; aus heissem Wasser krystallisirt es in sechsseitigen Tafeln; bei etwa 86° explodirt es heftig. Ammoniakalische Kupferlösung fällt aus der Lösung der Säure einen dunkelgrünen Niederschlag. Die wasserhaltige Isocyanursäure geht mit der Zeit in die isomere β -Isoufulminursäure, $C_3N_3O_3H_3 + 2\frac{1}{2}aq$, über, löslich in 32 Theilen Wasser von 10° und 15.2 Theilen Alkohol von 15° ; krystallisirt aus Wasser in Nadeln, verbrennt auf dem Platinblech ruhig mit weisser Flamme. Das Monoammoniumsalz krystallisirt aus Wasser in Nadeln; das Monosilbersalz gleicht dem der α -Isoufulminursäure (*diese Berichte* XVII, Ref. 476). Das Monobaryumsalz krystallisirt in rhombischen Tafeln. Lässt man die ätherischen Mutterlaugen der Isocyanursäure nach Zusatz von etwas Wasser verdunsten, wäscht den abgeschiedenen Körper nach und nach mit Wasser von 40 , 50 , 80° und krystallisirt dann aus heissem Wasser um, so erhält man die Isocyanilsäure, $CNOH$, in weissen, glänzenden Nadeln; löslich in 400 Theilen kaltem, leicht in kochendem Wasser. Sie schmilzt nicht beim Erhitzen, wird von kochendem Wasser und von Salzsäure nicht zersetzt; liefert mit Silbernitrat keinen Niederschlag, wohl aber nach Zusatz von Ammoniak. Ammoniakalische Kupferlösung giebt keinen Niederschlag. Heisse Kalilauge wirkt unter Bildung eines dunkelvioletten, in Wasser mit rother Farbe löslichen Kalisalzes, das wahrscheinlich zur Harnsäuregruppe gehört. Am Schlusse wird eine Zusammenstellung der wesentlichsten Eigenschaften und Unterschiede der 16 bis jetzt bekannten isomeren resp. polymeren Körper der Formel $CNOH$ gegeben.

Schotten.

Zur Kenntniss der Triphenylessigsäure von K. Elbs und E. Tölle (*Journ. pr. Chem.* 32, 622—630). Zur Darstellung der Säure werden 250 g Aluminiumchlorid, 340 g Benzol und 250 g Trichloressigsäure am Rückflusskühler erwärmt, bis die anfangs grüne, gallertartige Masse in eine dicke, schwarze Flüssigkeit verwandelt ist. Bei der nachfolgenden Destillation mit Wasserdampf geht Chloroform über; die Triphenylessigsäure bleibt grösstentheils als Aluminiumsalz in Form eines gelben Pulvers zurück, aus welchem sie durch verdünntes, wässriges Ammoniak in der Wärme extrahirt wird. Aus dem Filtrat durch Salzsäure gefällt und aus Eisessig umkrystallisirt, schmilzt sie bei 264° . Die Ausbeute beträgt 5 pCt. der theoretischen. Aus Alkohol krystallisirt sie in gut ausgebildeten Prismen; in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol ist sie schwerer löslich, als in Eisessig und Alkohol. Die Triphenylessigsäure ist eine sehr

schwache Säure, so dass ihre neutralen Salze auf dem gewöhnlichen Wege gar nicht gewonnen werden können. Das Ammonsalz wird durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung der Säure gewonnen; das Kaliumsalz wird aus alkoholischer Lösung durch überschüssige Kalilauge in Nadeln gefällt. Mit Kupfer-, Cadmium-, Blei- und Silberlösung wurden nur basische Salze erhalten. Rauchende Schwefelsäure verwandelt die Triphenylelessigsäure in eine leicht lösliche Monosulfosäure, deren normales Baryumsalz, $C_{20}H_{14}SO_3Ba + H_2O$, in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Chromsäure in Eisessig und Kaliumpermanganat greifen die Triphenylelessigsäure nur spurenweise an; Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydiren sie zu Kohlensäure und Wasser. — Bei der Darstellung der Triphenylelessigsäure entstehen weder Diphenylelessigsäure, noch γ -Anthracendicarbonsäure, dagegen Kohlenwasserstoffe, welche noch näher untersucht werden sollen.

Schotten.

Ueber die Beziehung des Diazobenzolanilids zum Amidoazobenzol von Friswell und Green (*Chem. Soc.* 1885, I, 917—924). Die schon von Kekulé und später von Bayer und Jäger (*diese Berichte* VIII, 151) beobachtete Umwandlung der ersteren Base in die isomere zweite erfolgt in der Weise, dass das Diazobenzanilid, wenn es in Gegenwart von 1 Aequivalent Säure oder Anilinchlorhydrat oder Chlorzink in Lösung bleibt, mit der Zeit in seine Bestandtheile, Diazobenzol und Anilin, zerfällt, welche sich dann wieder vereinigen, diesmal aber zu Amidoazobenzol. Warum sich aber Diazobenzolchlorid niemals direct mit Anilin zu Amidoazobenzol, sondern immer erst zu Diazobenzolanilid verbindet, bleibt unaufgeklärt. Durch den Zerfall in Diazobenzol und Anilin wird auch das Auftreten von Phenol bei der Umwandlung des Diazobenzolanilids in Amidoazobenzol erklärt. In ähnlicher Weise wird die Umwandlung von Azoxybenzol in das isomere Oxyazobenzol unter der Einwirkung der Schwefelsäure als ein Zerfall in Diazobenzol und Phenol aufgefasst, welche sich dann zu Oxyazobenzol verbinden. — Beim Erwärmen von Diazobenzolanilid mit einer wässrigen Lösung von *m*-Toluyldiaminchlorhydrat entsteht glatt Diamidotoluolazobenzol, homolog dem Chrysoidin.

Schotten.

Ueber ein neues Chlorirungsverfahren von Albert Colson und Henri Gautier (*Compt. rend.* 101, 1064—1066). Mittelst Phosphorpentachlorids kann man bestimmte Mengen Chlor in Homologe des Benzols einführen; dabei tritt das Chlor in den Benzolkern erst ein, wenn es den Wasserstoff der Seitenketten ersetzt hat. Die Xylole (10 ccm) z. B. werden mit Phosphorperchlorid (35 g) 2 Stunden im geschlossenen Rohr auf 190° erhitzt: es entsteht Chlorwasserstoff, Phosphortrichlorid und (aus *p*-Xylol) Xylylenchlorid, $C_6H_4(CH_2Cl)_2$,

resp. (aus *o*-Xylol) *o*-Xylylenchlorid, $C_6H_4(CH_2Cl)_2$, welches nach der Destillation (Siedepunkt 145° bei 0.02 m Druck) bei 54.5° schmilzt; in beiden Fällen erhält man über 5 g Chlorid, dagegen sind mit *m*-Xylol die Resultate schlechter. — Aus Toluol (7 ccm) und Phosphorperchlorid (30 g) entsteht unter gleichen Bedingungen Benzolchlorid, $C_6H_5 \cdot CHCl_2$. *p*-Xylol (5.5 ccm) und Phosphorpentachlorid (40 g) geben nach 2 Stunden bei 195° durchsichtige, bei 93° schmelzende, in Aether, Ligroin, Chloroform, Benzol und Alkohol lösliche Nadeln der Formel $C_6H_4(CHCl_2)_2$ (denn es liefert mit Wasser gekocht Terephtaldehyd); die analoge *o*-Verbindung, $C_6H_4(CHCl_2)_2$, schmilzt bei 86° , löst sich in den nämlichen Agentien wie die *p*-Verbindung, jedoch leichter in Ligroin, und verliert mit Wasser gekocht alles Chlor.

Gabriel.

Untersuchungen über die Substitution in den Methylbenzolen von M. Albert Colson (*Ann. chim. phys.* VI, 86—135). Der erste Theil der Arbeit vervollständigt die Untersuchungen von Robinet über die in den Seitenketten substituirten Derivate des Mesitylens durch die Beschreibung der trisubstituirten Derivate, nämlich des Tribromids (Schmp. 94.5°) und des Trichlorids (Sdp. gegen 280°), sowie des diesen entsprechenden Glycerins des Mesitylens, $C_6H_3(CH_2OH)_3$: Rhomboëdrische Krystalle, sehr leicht in Wasser löslich, unlöslich in Aether und in Chloroform; es wird ferner das von einem Bromesitylen sich ableitende Glykol, $C_6H_2Br \begin{cases} CH_3 \\ (CH_2OH)_2 \end{cases}$ (Schmelzpunkt 121°), beschrieben, welches bei der Oxydation Bromavitinsäure, $C_6H_2Br \begin{cases} CH_3 \\ (COOH)_2 \end{cases}$, liefert, sowie die einfache Beziehung zwischen den Schmelzpunkten von Mesitylenderivaten mitgetheilt. Der zweite Theil behandelt die diatomigen und monatomigen Alkohole des *o*- und des *m*-Xylols und die Identität ihrer Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffäther mit den Producten der directen Substitution. In dem dritten Theile sind einerseits die chemischen Merkmale aufgeführt, welche den aromatischen Alkoholen und deren Aethern zukommen, andererseits werden einige Beziehungen erläutert zwischen den Schmelzpunkten, den Dichtigkeiten, der Krystallform und den optischen Eigenthümlichkeiten der isomeren Verbindungen in der Xylolreihe. Von der einen Reihe zur anderen ist die Differenz in den Schmelzpunkten analoger Verbindungen constant; sie beträgt 66° von der Parareihe zur Metareihe, $45-48^\circ$ von der Parareihe zur Orthoreihe:

	<i>p</i> -Xylol	<i>o</i> -Xylol	<i>m</i> -Xylol
Dibromid . . .	143.0 ⁰	94.9 ⁰	77.0 ⁰
Dichlorid . . .	100.5	54.8	34.2
Glykol	113	62	46.5
Kohlenwasserstoff	16	-28	-54-43.

(Vergl. auch *diese Berichte* XVII, Ref. 351 und Ref. 429, sowie XVIII, Ref. 66.)

F. Mylius.

Ueber Einwirkung von Cyankalium auf Dinitroderivate organischer Basen von E. Lippmann und F. Fleissner (*Monatsh. f. Chem.* 6, 807—817). Dinitrodimethylanilin vom Schmelzpunkt 78° (nicht 87° , wie Mertens, *diese Berichte* X, angiebt) in alkoholischer Lösung wird bei 50° mit 1 Molekül Cyankalium portionsweise versetzt; die Flüssigkeit geräth ins Kochen, lässt Dimethylamin nebst wenig Ammoniak entweichen, und erstarrt nach einigen Stunden zu einem braunschwarzen Krystallbrei; selbiger wird mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst, mit Salzsäure in Form von braunglänzenden Krystallen gefällt, die man mit Chloroform von Verunreinigungen befreit und schliesslich durch Ueberführung in das Kalisalz und Wiederabscheidung mit Säure rein gewinnt. Die Substanz bildet hellgelbe, bei 195° schmelzende, sehr schwer in Alkohol, leichter in Chloroform, nicht in Benzol und Petroläther lösliche Krystalle (triklin, $101, \bar{1}01, 110, \bar{1}10$; siehe Zeichnung) und stellt Dinitrodimethylamidophenol, $C_6H_2(NO_2)_2.N(CH_3)_2.OH$ dar, an dessen Bildung sich die Cyangruppe offenbar nicht betheiligt hat: $C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)_2 + H_2O + O = (CH_3)_2NH + C_6H_3(NO_2)_2OH + O = H_2O + C_6H_2(NO_2)_2N(CH_3)_2OH$. (Den nöthigen Sauerstoff liefert wahrscheinlich der Theil der Dinitrobase, welcher zerstört wird.) Die Salze dieses Phenols sind orange- bis dunkelroth, krystallisiren und verpuffen beim Erhitzen; analysirt wurden das Ammonium-, Kalium-, Silber- und Baryumsalz: letzteres enthält Krystallwasser ($1\frac{1}{2} H_2O$ auf 1 Ba). Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge zerfällt das Phenol in Dimethylamin und Dinitroresorcin, welches letzteres mit der von Benedikt (*diese Berichte* XVI, 668) dargestellten Verbindung (Schmelzpunkt 142° ; $OH:OH:NO_2:NO_2 = 1:3:4:6$) identisch ist.

Gabriel.

Ueber ein Dimethylnaphtochinolin; vorläufige Mittheilung von H. Reed (*Journ. pr. Chem.* 82, 630). Die bei der Behandlung von Aceton, Paraldehyd und β -Naphtylamin mit Salzsäure resultirende Base, $C_{15}H_{13}N$, ist weiss, krystallinisch, in Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei $126-127^{\circ}$ und destillirt oberhalb 360° . Das Pikrat krystallisirt in kleinen, gelben Nadeln, schwer löslich in Alkohol und Aceton; das Dichromat in rothgelben Nadeln, schwer löslich in kochendem Wasser.

Schotten.

Ueber einige Chinolinsubstitutionsproducte von H. Endemann (*Amer. Chem. Soc.* VII, 222—225). Tetrahydrochinolin liefert mit Brom in wässriger Mischung ein Dibromderivat, welches ein Atom Brom in Vereinigung mit dem Stickstoff enthält; aus Methyltetrahydrochinolin wird ein Monobromderivat erhalten.

Monobromhydrochinolin, durch Bromiren der Acetylverbindung und Abspalten der Acetylgruppe erhalten, schmilzt bei 33° und giebt ein schwer lösliches Hydrochlorat. Die Verbindung soll das Brom im Pyridinkern enthalten.

F. Mylius.

Ueber die Products der Oxydation des Isochinolins durch Kaliumpermanganat von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (*Rec. trav. Chim.* IV, 285–293; vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 384). Bei der Oxydation des Isochinolins nach der Methode, welche für das Chinolin in Anwendung gekommen ist, werden erhalten neben kleinen Mengen Oxalsäure und Ammoniak: Cinchomeronsäure und Phtalsäure. Die Bildung der ersteren Säure wird veranschaulicht durch die Gleichung: $C_9H_7N + 9O = C_7H_5NO_4 + H_2O + CO_2$, die Bildung der Phtalsäure durch die Gleichung: $2C_9H_7N + 13O = 2C_8H_6O_4 + 2CO_2 + H_2O + N_2$. Hierdurch ist die Constitution des Isochinolins ermittelt: es ist Naphtalin, in welchem ein in der β -Stellung befindliches CH durch Stickstoff ersetzt ist. Hieran schliessen sich Bemerkungen über die Constitution der Cinchomeronsäure und der übrigen Pyridincarbonsäuren. Die Synthese des Isochinolins ist in Aussicht genommen.

F. Mylius.

Studien über Quercetin und seine Derivate (II). J. Herzig (*Monatsh. f. Chem.* 6, 863–883). Liebermann (*diese Berichte* XVII, 1680) gegenüber betont Verfasser, dass er bewiesen, nicht vermuthet habe, das vermeintliche Diacetylquercetin sei Octacetylquercetin. Bei weiteren Untersuchungen hat Herzig nunmehr Thatsachen kennen gelernt, welche ihn die Richtigkeit der Quercetinformel bezweifeln lassen, aber noch nicht ausreichen, eine mit allen Thatsachen besser übereinstimmende aufzustellen. — 1. Verfasser vermochte, nach der Vorschrift von Liebermann und Hamburger (vergl. l. c.), zur Darstellung von Dibromquercitrin arbeitend, niemals ein völlig unzersetztes Quercitrinproduct zu erhalten: im Filtrat war stets Zucker nachweisbar, und durch Behandeln des Reactionsproductes entstand Tribromquercetin (Schmelzpunkt 235–236°; uncorr.), für welches Verfasser stets zu niedrige Kohlenstoffzahlen fand; ähnliche Discrepanzen zeigen die Analysen des Tribromoctacetylquercetins. Tribromquercetin giebt mit Brom nicht das höhere bromirte Product (s. u.), sondern Tribromphloroglucin (Schmelzpunkt 148–150°), verliert mit Alkalilauge alles Brom (wie das Tribromphloroglucin, s. d. folg. Ref.), enthält also wahrscheinlich den Phloroglucinrest und ist vielleicht gar kein Derivat des unzeretzten Quercetins. Ein völlig intactes Tetrabromquercitrin (Liebermann und Hamburger) konnte Verfasser nicht erhalten; das betreffende Reactionsproduct gab mit Schwefelsäure zersetzt ein Gemisch von Tribromquercetin mit einem höher bromirten Derivat, deren Scheidung gelang, als man das

Ganze acetylrte: man erhielt das Octacetylproduct der Pentabromverbindung, welches gelbliche, bei 251—253° schmelzende, in Eisessig schwer lösliche Nadeln bildet. — Förster's Sophoretin (*diese Berichte* XII, 214) ist wahrscheinlich identisch mit Quercetin — Quercetin zerfällt durch 8—10stündiges Kochen mit 50 Theilen Alkohol und 5 Theilen Kali in Phloroglucin und Protocatechusäure (die Acetylverbindung der letzteren schmilzt bei 151—153°). Mit Kaliumchlorat und Salzsäure giebt Quercetin nur Protocatechusäure. — 2. Verfasser fand bei Untersuchung von Quercitrinen verschiedener Herkunft C = 52.90—53.09, H = 4.84—5.06 [$C_{36}H_{38}O_{20}$ verlangt 54.68 resp. 4.81 pCt.], beobachtete, dass dieselben 63.62—64.03 pCt. Quercetin gaben [die Gleichung $C_{36}H_{38}O_{20} + 3H_2O = C_6H_{14}O_6$ (Isodulcit) + $C_{24}H_{16}O_{11}$ verlangt 60.76 pCt.] und fand die Zusammensetzung des Quercetins zu 59.46—59.96 pCt. C und 3.31—3.52 pCt. H [$C_{24}H_{16}O_{11}$ verlangt C = 60, H = 3.33 pCt.]. Die Procentzahlen für Isodulcit lagen zwischen 34.7—38.6 pCt. (berechnet 46.08 pCt. nach obiger Gleichung). Gelegentlich der Darstellung des Quercitrins bemerkt Verfasser, dass Essigsäure, nicht Schwefelwasserstoff zersetzend auf selbiges einwirkt.

Gabriel.

Ueber einige Derivate des Phloroglucins von J. Herzig (*Monatsh. f. Chem.* 6, 884—888). Aus reinem Phloroglucin (Schmelzpunkt 205—207°) wurde durch Bromiren in Eisessig 92—94 pCt. der theoretischen Ausbeute an Tribromphloroglucin (Schmelzpunkt 148—150°) erhalten; letzteres giebt, mit Alkalilauge $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde erwärmt, alles Brom ab und liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein aus Alkohol in weissen Nadelchen krystallisirendes Acetylproduct, $C_6Br_3(O_2C_2H_3O)_2$, vom Schmelzpunkt 181—183° (uncorr.). Tribrom- und Acetylphloroglucin (Schmelzpunkt 104—106°) aus synthetischem Phloroglucin stimmen mit den nämlichen aus Quercetin erhältlichen Phloroglucinderivaten überein: Gautier's Querciglucin (*diese Berichte* XIII, 1140) ist also mit synthetischem Phloroglucin identisch.

Gabriel.

Ueber Rhamnin und Rhamnetin von J. Herzig (*Monatsh. f. Chem.* 6, 889—890). Die Formel des Rhamnetins, $C_{12}H_8O_5$ (Liebermann und Hörmann, *diese Berichte* XI, 1618) ist zu verdoppeln, da bei seiner Zersetzung vielfach Phloroglucin und Protocatechusäure erhalten worden sind. Für Acetylramnetin wurde die Formel $C_{24}H_8O_{10}(C_2H_3O)_6$ gefunden, während nach Liebermann und Hörmann auf C_{12} zwei Acetyle vorhanden sein sollten.

Gabriel.

Ueber die Identität von Regianin und Juglon von T. L. Phipson (*Chem. News* 52, 39). Die Identität des vom Verfasser aus grünen Wallnusschalen erhaltenen Regianins mit dem von

Vogel und Reischauer entdeckten Juglon wird constatirt und für letzteres der Name Regianon oder Regianol in Vorschlag gebracht.

F. Mylius.

Ueber das Guttapercha aus *Bassia (Butyrospermum) Parkii*, G. Don. und seine chemische Zusammensetzung von Ed. Heckel und Fr. Schlagdenhauffen (*Compt. rend.* 101, 1069, 1071). Das genannte Guttapercha ist nach den mitgetheilten Versuchen über Dichte, Löslichkeit, Aschengehalt etc. dem gewöhnlichen Guttapercha nahezu gleich: doch giebt ersteres an Petroläther, Schwefeläther, Terpentin und siedende Essigsäure weniger ab als letzteres.

Gabriel.

Note über Chininhydrat von F. W. Fletscher (*Pharm. Journ.* III, 385). Nach den Versuchen des Verfassers enthält das lufttrockene Chinin, wenn es aus ätherischer Lösung durch Verduunsten des Aethers gewonnen wird, ein Molekül Krystallwasser und nicht drei, wie bisweilen angegeben worden ist.

F. Mylius.

Notizen über Cocaïn und seine Salze von B. H. Paul (*Pharm. Journ.* III, 325—326). Ein Theil Cocaïn erfordert zu seiner Lösung 1300 Theile kalten Wassers; durch Eindampfen der Lösung wird es nicht im Zustande der Reinheit zurückgewonnen, sondern der Rückstand enthält Zersetzungsproducte des Cocaïns, anscheinend Ecgonin.

F. Mylius.

Untersuchungen über Strychnin (I) von W. F. Loebisch und P. Schoop (*Monatsh. f. Chem.* 6, 844—862). 25 g krystallisiertes, wasserfreies Strychninnitrat werden portionsweise in 250 g englische Schwefelsäure (dieselbe darf sich nicht über 20° erwärmen) eingetragen, die Lösung nach 8tägigem Stehen in 2 L Wasser gegossen und mit Ammoniak neutralisirt; der dabei entstandene gelbe Niederschlag (22 g) wird abfiltrirt, ausgewaschen, abgepresst und stellt nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol (40 Volumen Alkohol + 60 Volumen Wasser) farblose bis hellgelbe Blättchen von Nitrostrychnin, $C_{21}H_{21}(NO_2) \cdot N_2O_2$, dar, welches bei 225° schmilzt, sich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, leichter in Alkohol, Aldehyd, Aether, sehr leicht in Aceton löst, mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure eine Färbung (Strychninreaction) nicht zeigt und gut krystallisirende Salze bildet, von denen die sauren durch Wasser in Säure und Neutralsalz zerfallen: $C_{21}H_{21}(NO_2)N_2O_2HCl$ (haarfine Nadeln); $(C_{21}H_{21}(NO_2)N_2O_2)_2H_2PtCl_6$ (gelb, feinkörnig); das Nitrat bildet Säulen oder Nadeln. Löst man 10 g Nitrobase in 30 ccm concentrirter Salzsäure, setzt 30 ccm Wasser und 10 g Stanniol hinzu und lässt 12 Stunden stehen, so ist Amidostrychnin, $C_{21}H_{21}(NH_2)N_2O_2$ (9.1 g) entstanden, welches nach Entzinnen der Lösung mittelst Schwefelwasserstoffs durch Ammoniak in dünnen Nadeln ausfällt:

selbiges schmilzt bei 275° , siedet unter 5 mm Druck bei ca. 280° , ist schwer in Ligroin, leichter in Alkohol, sehr leicht in Aether und Chloroform, nicht in Wasser löslich, ist eine zweiseitige Base, bildet gut krystallisirte, an der Luft bald rothviolett werdende Salze, giebt nicht die Strychninreaction (s. o.), wohl aber in verdünnter Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure gelöst mit Kaliumbichromatlösung eine rein blaue Färbung. Von den Salzen tritt $C_{21}H_{21}(NH_2)N_2O_2 \cdot 2HCl$ in Prismen, $C_{21}H_{21}(NH_2)N_2O_2 \cdot H_2PtCl_6$ in gelben Flocken und das Nitrat in Octaedern auf. — Wird eine Lösung von 8.5 g Nitrostrychnin in 300 cem siedendem Alkohol mit 10 g Kali in 20 cem Alkohol vermischt und dann ca. $\frac{2}{3}$ des Alkohols abdestillirt, so scheiden sich bald rubinrothe Nadeln ab ($C_{21}H_{21}(NO_2)N_2O_2K_2$?; K berechnet 17.1, gefunden 14.71 pCt.); aus einer wässrigen Lösung der Nadeln scheidet Kohlensäure mikroskopische, gelbe Nadeln von Xanthostrychnol ab, welches mit Nitrostrychnin isomer ist, sich in Alkohol, Aether, Chloroform, aber nicht in Wasser, leicht in Säuren sowie in Alkalien löst; von seinen schön krystallisirenden Salzen wurde das Platinsalz, $(C_{21}H_{21}N_3O_4)_2H_2PtCl_6$, analysirt; die gelbe Farbe der alkalischen Xanthostrychnollösung verschwindet durch Zinkstaub. — Bromstrychnin wird nach den Verfassern bereitet, indem man 10 g Strychnin in 100 g englische Schwefelsäure gelöst, mit 10 g Brom (in Schwefelsäure aufgeschlämmt) allmählig versetzt, durchschüttelt und schliesslich die über dem überschüssigen Brom stehende Schwefelsäure in $\frac{1}{2}$ L Wasser giesst, mit Ammoniak fällt und die Fällung aus 50procentigen Alkohol krystallisirt: die Salze der Brombase — sie bildet Nadelrosetten — krystallisiren gut ($[C_{21}H_{21}BrN_2O_2]_2H_2PtCl_6$); eine Spur ihres Nitrats in englische Schwefelsäure eingetragen, giebt carminrothe, beim Erwärmen gelbe Färbung, während das Bromstrychnin von Beckurts (1885; s. auch Shenstone, 1885) unter denselben Bedingungen blau, dann roth und schliesslich gelb giebt. — Durch Eintragen von 20 g trockenem Strychninsulfat in 120 g rauchende, gekühlte Schwefelsäure (20 pCt. Anhydrid enthaltend) wurde nach 4tägigem Stehen Strychninmonosulfosäure (als Baryumsalz isolirt) erhalten, als eine spröde, hellgelbe, in Wasser zerfliessliche Masse, welche nicht mehr Strychninreaction zeigt. — Das von den Verfassern benutzte Strychnin schmolz bei 258° (uncorr.) und siedete unzersetzt unter 5 mm Druck bei 270° , konnte weder acetylirt (vergl. dagegen Beckett und Wright), noch benzoylirt (vergl. dagegen Schützenberger), noch in Pikrinsäure (entgegen Shenstone) übergeführt werden. Verfasser beschreiben schliesslich die toxischen Wirkungen der vorstehend genannten und einiger anderen Strychninderivate.

Gabriel.

Neue Untersuchungen über die Proteinstoffe von Paul Schützenberger (*Compt. rend.* 101, 1267–1270). Das durch Zersetzung von coagulirtem Eiweiss mittelst Baryt gewonnene, unkrystalli-

sirbare Leucein, $(C_4H_7NO_2)_x$ lässt sich zerlegen in eine einbasische, unkrystallisirbare, alkohollösliche, starke Säure, $C_8H_{14}N_2O_5$ (Proteinsäure), welche ein gummiartiges Barytsalz giebt, und in eine neutrale, in Wasser und kaltem Alkohol lösliche, undeutlich krystallinische, süß schmeckende Substanz, $C_8H_{16}N_2O_4$ (Glucoprotein); die ätherartige Verbindung beider liegt in dem bei 150° getrockneten Leucein vor: $C_8H_{14}N_2O_5 + C_8H_{16}N_2O_4 - H_2O = 4(C_4H_7NO_2) = C_{16}H_{28}N_4O_8$. Aeltere Angaben (*Ann. chim. phys.* [5] 16, 1879) des Verfassers stimmen sehr gut mit der Annahme, dass 1 Molekül Leucein, $C_{16}H_{28}N_4O_8$, sich verbindet unter Wasseraustritt: 1) mit 1 Molekül Oxamid, 2) mit 1 Molekül Leucin, 3) mit 1 Molekül Amidovaleriansäure; als Formel für Albumin würde sich alsdann $C_{29}H_{48}N_8O_{10}$ (oder ein Multiplum) ergeben, seine Spaltung durch Baryt wie folgt verlaufen: $C_{29}H_{48}N_8O_{10} + 7H_2O = C_6H_{13}NO_2$ (Leucin) + $C_5H_{11}NO_2$ (Amidovaleriansäure) + [$C_8H_{14}N_2O_5$ (Proteinsäure) + $C_8H_{16}N_2O_4$ (Glucoprotein)] + $C_2H_2O_4 + 2NH_3$ und der bei der Spaltung erhaltliche feste Rückstand (Gemisch der Amidokörper) die Zusammensetzung $C_{27}H_{54}N_6O_{13}$ aufweisen. Durch quantitative Versuche finden diese Annahmen Bestätigung.

Gabriel.

Physiologische Chemie.

Wirkung des Chlorophylls ausserhalb der Pflanzenzelle auf Kohlensäure von P. Regnard (*Compt. rend.* 101, 1293—1295). Wenn man Blätter (von Lattig) zerreibt, Wasser hinzufügt und filtrirt, so enthält das Filtrat Chlorophyllkörper und zerrissene Zelltheile; wird selbiges unter Luftabschluss mit einer durch hydroschwefligsaures Natrium entfärbten Lösung von Couper'schem Blau zusammengebracht, so tritt im Sonnenlicht — nicht in der Dunkelheit — Bläuung ein: folglich wird auch durch die aus der Zelle befreiten Chlorophyllkörper Kohlensäure unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. Die nämliche Wirkung übt das durch Lösen in Alkohol oder Aether vom Protoplasma befreite Chlorophyll aus, wenn man mit der Lösung reine Cellulose imprägnirt, selbige trocknet und mit entfärbtem Blau (wie oben) zusammenbringt.

Gabriel.

Note über einige Bedingungen der Entwicklung und der Wirksamkeit des Chlorophylls von J. H. Gilbert (*Chem. News*

263). Der Gehalt der Blätter an Chlorophyll ist um so grösser, je höher ihr Stickstoffgehalt ist: er ist bedeutender bei den Leguminosen als bei den Gramineen.

F. Mylius.

Ueber die Anwesenheit von Methylalkohol in den Producten der wässerigen Destillation der Pflanzen von Maquenne (*Compt. rend.* 101, 1067—1069). Durch Destillation mit Wasser und Rectification des Destillates etc. gewann Verfasser aus 34 k Gras 10 g, aus 37 k Nesseln 10 g, aus 35 k Epheu 8 g, aus 15 k Spindelbaum (*fusain du Japon*) 2 g, aus 100 k Mais 8 g Methylalkohol; letzterer erreicht also bei der Nessel ca. $\frac{3}{1000}$ des Trockengewichts der Pflanze. Ob der Alkohol fertig gebildet vorhanden ist oder erst bei der Destillation entsteht, bleibt zu untersuchen.

Gabriel.

Zur Kenntniss der stickstoffhaltigen Bestandtheile der Kürbiskeimlinge von E. Schulze (*Journ. pr. Chem.* 32, 433—460). In den etiolirten Kürbiskeimlingen finden sich Glutamin, Asparagin, Leucin, Tyrosin, Vernin, Xanthinkörper, Ammoniaksalze, Nitrate und ganz geringe Mengen von Peptonen. Die meisten dieser Stoffe sind sowohl in den Cotyledonen, wie in den Axenorganen der Keimlinge enthalten; Asparagin und Vernin wurden nur in den Cotyledonen, Glutamin nur in den Axenorganen aufgefunden. Das Vernin, dessen genaue Beschreibung später erfolgen soll, wird zusammen mit Asparagin durch salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt. Von den Asparaginkrystallen wird das zunächst amorph abgeschiedene Vernin durch Abschleimmen getrennt. Vergleiche des Verfassers Untersuchung der Keimlinge der gelben Lupine (*diese Berichte* XVI, 1496).

Ueber die chemische Zusammensetzung der Blütenstaubasche der Kiefer von S. Przybytek und A. Famintzin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 (1), 371—373). Die vorliegende Analyse gewährt ein besonderes Interesse, da bis jetzt noch keine vollständige Analyse einer Blütenstaubasche irgend welcher Pflanze veröffentlicht worden ist. Der Blütenstaub der Kiefer (*Pinus silvestris*) verlor beim Trocknen bei 100—105° 6.79 pCt. und gab 3.30 pCt. reiner Asche, d. h. nach Abzug des Sandes, der Kohle und Kohlensäure. Die Asche enthielt in Procenten: Kaliumoxyd 35.23, Natriumoxyd 3.62, Magnesia 7.00, Kalk 0.88, Eisen- und Aluminiumoxyd 5.30, Phosphorsäureanhydrid 29.86, Schwefelsäureanhydrid 14.83, Chlor 0.99 und Spuren von Mangan. Eine nach der Methode von Kjeldahl ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab einen Gehalt von 2.40 pCt. Stickstoff im Blütenstaube.

Jawcin.

Sparteinsulfat, ein die Herzthätigkeit kräftigendes und regulirendes Mittel von Germain Sée (*Compt. rend.* 101, 1046 bis 1048). 0.1 g Sparteinsulfat kräftigt den Herz- und Pulsschlag, regulirt

den Rhythmus desselben und beschleunigt ihn in den Fällen, in welchen Verlangsamung des Herzschlags durch Erschlaffung eingetreten ist: all' diese Wirkungen zeigen sich nach einer, spätestens nach einigen Stunden und halten 3—4 Tage an.

Gabriel.

Ueber den angeblichen Bacterienursprung der Diastase von Emile Laurent (*Bull. acad. belg.* X, 38--56). In der letzten Zeit sind von mehreren Forschern in den Integumenten von Samen sowie in pflanzlichen Geweben Microorganismen aufgefunden worden, welche die Theorie des Microzymas zu stützen und insbesondere die Bildung der Diastase bei der Keimung auf die Function von Bacterien zurückzuführen schienen. Durch eine lange Reihe sorgfältiger Versuche weist nun der Verfasser nach, dass sich Microorganismen im Innern pflanzlicher Gewebe nicht finden und dass die Keimung der Samen in normaler Weise ohne Mitwirkung von Bacterien verläuft. Diese haften häufig den Samen äusserlich an, können aber leicht durch Abwaschen mit Sublimatlösung getödtet werden; die Samen keimen dann, ohne dass sie einen sterilisirten Nährboden, mit welchem sie in Berührung sind, mit Organismen inficiren. Dies geschieht auch nicht, wenn Querschnitte pflanzlicher Gewebe mit der Nährflüssigkeit digerirt werden: als solche wurde sowohl Müncke's Gelatine wie eine saure und alkalische Infusion von Backpflaumen mit Erfolg angewandt. Jorissen hat beobachtet, dass die Gegenwart von Blausäure die Keimung der Samen verhindert und hat hieraus den Schluss gezogen, dass dieselbe durch Bacterien vermittelt werde; da nach Schönbein die Blausäure auch die Reduction von Nitraten seitens der Pflanze aufhebt, so sieht Jorissen auch diese Reduction als eine Function der Bacterien an; der Verfasser weist durch den Versuch nach, dass auch bei der normalen Keimung solcher Samen, welche keine Microorganismen enthalten, Nitrat zu Nitrit reducirt wird.

F. Mylius.

Zur Chemie und Physiologie der Fleischpeptone von C. Schmitt (*Chem. Zeitung* IX, 1670). Es wird eine ausführliche Analyse der beiden Fleischpeptone von Kochs und von Kemmerich mitgetheilt. Trotz der Uebereinstimmung beider in der chemischen Zusammensetzung ist der Verfasser geneigt, auf Grund physiologischer Versuche dem Präparat von Kemmerich den Vorzug zu geben.

F. Mylius.

Ueber die cumulative Wirkung des Digitalins und Helleboreins von W. von der Heide (*Arch. f. experim. Pathol.* 19, 127 bis 152).

Herter.

Physiologische Wirkung dreier gelben Theerfarbstoffe beim Eingeben und Einspritzen von P. Cazeuueve und R. Lépine (*Compt. rend.* 101, 1167--1169). 1) Binitronaphtholnatrium ist ziem-

lich stark giftig; 2) die Sulfoverbindung des Binitronaphtols (Gelb NS) ist nicht merklich giftig; 3) Amidoazo-*o*-toluol (jaune solide) ist mindestens ebenso unschädlich wie der zweite Farbstoff. Gabriel

Beiträge zur Kenntniss der Hutpilze in chemischer und toxikologischer Beziehung von R. Boehm (*Arch. f. experim. Pathol.* 19. 60—86). *Boletus luridus* sowie *Amanita pantherina* enthalten Cholin und zwar ca. 0.1 pCt. der Trockensubstanz. Daneben enthält *Boletus luridus* nach den Jahrgängen wechselnde, nur sehr kleine Mengen, *Amanita pantherina* erheblichere Quantitäten einer giftigen Base, welche in ihren Wirkungen vollständig mit dem Fliegenschwamm-Muscarin identisch ist. Die Verarbeitung der Pilze geschah in der Weise, dass zunächst mit Aether, dann mit Weingeist 90° extrahirt wurde. Das ätherische Extract stellt einen dunkel purpurrothen Syrup dar, welcher nach längerem Stehen in der Kälte reichlich Krystalle eines Cholesterin-ähnlichen Körpers absetzte, sechseckige Täfelchen, bei 144—145° schmelzend, nach Trocknen im Vacuum 83.49 pCt. Kohlenstoff, 11.22 pCt. Wasserstoff haltend ($C_{26}H_{44}O$ verlangt C 83.87, H 11.82). Wurde eine Auflösung des Körpers in Chloroform mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, so färbte sich nur die Säure dunkel braunroth, das Chloroform blieb beinahe farblos; wurde die Lösung mit Salpetersäure eingedampft. So nahm der Rückstand beim Befeuchten mit Ammoniak orangegelbe Farbe an. Ausserdem enthielt dieses Extract braunes Weichharz, verseifbares Fett und ätherisches Oel. Das alkoholische Extract wurde mit Wasser aufgenommen; die wässrige Lösung, von den ausgeschiedenen Mannitkrystallen abgegossen, wurde mit Bleiessig ausgefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde mit Wasser und mit heissem Weingeist 95° gewaschen, mit Schwefelsäure zersetzt und mit absolutem Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Lösungen lieferten bei freiwilligem Verdunsten zu Büscheln vereinigte, prachtvoll bordeauxrothe Prismen, welche durch Umkrystallisiren aus destillirtem Wasser (über Schwefelsäure) gereinigt wurden. Sie bestanden aus einer schwachen Säure, welche Verfasser als *Luridussäure* bezeichnet, Kohlenstoff 48.26 resp. 48.80, Wasserstoff 4.77 resp. 4.21 pCt. enthaltend. Die wässrige Lösung derselben ist gelbroth, Zusatz von Ammoniumcarbonat oder besser von Natriumcarbonat bewirkt (unter Zersetzung) nach einiger Zeit eine smaragdgrüne Färbung, welche allmählig in Indigo übergeht; neutralisirt man jetzt vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, so wird die Lösung purpurroth. Jodtinctur färbt die wässrige Lösung schön dunkelblau, concentrirte Salpetersäure tief kirschroth. Die Lösungen geben der Epidermis dauernd eine gelbe Farbe. Aus der mit Kupforacetat erhaltenen Fällung kann die Säure nicht wieder gewonnen werden. Ferrichlorid färbt die

stark verdünnte Lösung schön purpurviolett, die Luridussäure scheint mithin den Phenolen nahe zu stehen. Die Säure, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig zu sein scheint, fängt bei 155° an zu schmelzen, erst bei 170° ist sie ganz flüssig und färbt sich dann dunkler, indem weisse Krystalle, wahrscheinlich von Bernsteinsäure, sublimiren. Die Säure hat einen unangenehmen Geruch und schmeckt widerlich adstringirend; subcutane Einspritzungen von 0.2 g sind ohne Wirkung auf Hunde. Die vom Bleiniederschlag abfiltrirte Lösung wurde mit Thierkohle geschüttelt und mittels einer höchst concentrirten Lösung von Kaliummercurijodid mit Ueberschuss von Mercurijodid ausgefällt (am besten in kleineren Portionen ohne Säurezusatz). Die erhaltenen Niederschläge wurden entwedernach Schmiedeberg (das Muscarin etc. Leipzig 1869) oder einfacher durch Verreiben mit frisch gefälltem, feuchtem Silberoxyd zersetzt; die erhaltenen Lösungen wurden mit Salzsäure genau neutralisirt, mit Schwefelwasserstoff behandelt¹⁾ und bei mässiger Wärme eingedampft. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Weingeist wurden die geschiedenen Chlorhydrate der Basen gereinigt. Sie bestanden stets im wesentlichen aus Cholin, welches durch Oxydation der reinen Platinverbindung mit concentrirter Salpetersäure (nach Schmiedeberg und Harnack, *Arch. f. experim. Pathol.* 6, 101 zu Muscarin oxydirt werden konnte. (Elementaranalyse von Richard Kütz.) Neben Cholin fand sich eine geringe Menge einer Base von der Wirkung des Muscarin, welche aus der mit alkoholischem Platinchlorid ausgefüllten alkoholischen Lösung gewonnen wurde. Aus *Amanita pantherina* wurde eine als Pantherinussäure bezeichnete Säure erhalten ähnlich wie die Luridussäure aus dem *Boletus*. Sie ähnelt der letzteren in Geruch und Geschmack, und im Verhalten beim Erhitzen; sie krystallisirt in gelbbraunen Krusten, leicht löslich in Wasser und Alkohol, langsam in Aether und Chloroform. Ammoniak färbt die wässrige Lösung der Säure schwach roth; Lösungen des Natriumsalzes geben mit Ferrichlorid einen dunkel schwarzgrünen Niederschlag, mit Silbernitrat eine weisse Fällung, die in wenigen Minuten durch Reduction schwarz wird.

Herter.

Beiträge zur Pathologie der Leber und des Icterus. I. Ueber die normale Bildungsstätte des Gallenfarbstoffes von Hans Stern (*Arch. f. experim. Pathol.* 19, 39—60). Verfasser, welcher auf Anregung von Naunyn mit Unterstützung von Minkowski arbeitete, fand, dass bei Tauben nach Ausschaltung der Leber aus der

¹⁾ Hierbei kann vielleicht ein Theil des Muscarin zu Cholin reducirt worden sein, da nicht nur das synthetische Muscarin (Schmiedeberg und Harnack) sondern auch das natürliche durch Schwefelwasserstoff reducirt wird.

Circulation (durch Unterbindung der Blutgefässe) keine Gallenfarbstoffanhäufung im Körper zu Stande kommt, während nach Unterbindung der Ductus choledochi Gallenfarbstoff binnen 1½ Stunden im Urin und binnen 5 Stunden im Blute nachweisbar ist. Dieser Befund spricht für die ausschliessliche Bildung des Gallenfarbstoffs in der Leber. Frösche sind für derartige Untersuchungen ungeeignet, da sie auch nach Unterbindung des Ductus choledochus keine Anhäufung von Gallenfarbstoff erkennen lassen (in Uebereinstimmung mit Minkowski).

Hertel.

Ueber die Entstehung der Gelbsucht Neugeborener von H. Quincke (*Arch. f. experim. Pathol.* 19, 34—38). Zur Erklärung des Icterus der Neugeborenen verwerthet Verfasser den Reichthum des Meconium an Gallenfarbstoff, Fehlen jeglicher Fäulniss im Darm und der damit verbundenen Reduction des Bilirubin zu Urobilin, die durch den reichlichen Untergang rother Blutkörperchen bedingte Polycholie, das Offensein des Ductus venosus Arantii, welcher einen Theil des in das Blut der Vena cava aus dem Darm übergegangenen Gallenfarbstoffs in den grossen Kreislauf überführt und so die Ausscheidung desselben durch die Leber verhindert, schliesslich die Geringsfügigkeit der Gallenfarbstoffausscheidung durch die Nieren der Neugeborenen.

Hertel.

Untersuchungen über Resorption und Assimilation der Nährstoffe von Franz Hofmeister. Erste Mittheilung. (*Arch. f. exper. Pathol.* 19, 1—33). Bekanntlich besitzt die Darmwand die Fähigkeit, aus der Darmhöhle Pepton aufzunehmen, welches als solches im Blute nicht vollständig wiedererscheint (Salvioli, *Arch. f. Physiol.* 1880, Suppl.-Bd., S. 112, Hofmeister, *diese Berichte* XIV, 2841). Verfasser zeigt, dass diese Fähigkeit, was den Magen betrifft, nur der Schleimhaut desselben und nicht den übrigen Bestandtheilen der Magenwand zukommt; wahrscheinlich findet für die übrigen Theile des Darmkanals ein analoges Verhalten statt. Die vom Verfasser früher (*diese Berichte* XIV, 2842) festgestellte Umwandlung des aufgenommenen Peptons in der Magenwand wurde in neueren Versuchen auch für den Dünndarm erwiesen, in Uebereinstimmung mit einer von Salvioli (l. c.) ausgesprochenen Vermuthung. Nach Angabe der Autoren lässt sich im Pfortaderblut verdauender Thiere eine geringe Menge Pepton nachweisen, während der Chylus des Ductus thoracicus sowie auch mesenteriale Chylus-Extravasate frei von Pepton gefunden werden. Verfasser fand auch den Inhalt der von den Mesenterialdrüsen abgehenden Chylusgefässe frei von Pepton. Entweder geht also das Pepton nicht in den Chylus über oder es wird darin rasch umgewandelt. Die zur Entscheidung dieser Frage von Schmidt-Mülheim (*Arch. f. Physiol.* 1880, S. 33) angestellten Ver-

suche, in denen die Unterbindung der grossen Lymphstämme keine Veränderung der Stickstoffausscheidung durch den Harn bewirkte, reichen nach Verfasser nicht aus, um die Nichtbetheiligung des Lymphgefässsystems bei der Resorption des Peptons zu beweisen. In das Blut injicirtes Pepton verschwindet daraus bei Hunden binnen 4—5 Stunden nach Ploss und Gyergyai, binnen 17 Minuten nach Schmidt-Mülheim (vergl. *diese Berichte* XIV. 1115); aus dem Blute, welches ausserhalb des Körpers digerirt oder innerhalb desselben durch Ligaturen der Circulation entzogen wird, verschwindet es nicht in so kurzer Zeit. Es beruht demnach dieses Verschwinden des Peptons aus dem Blut im Wesentlichen nicht auf einer Umwandlung dieser Substanz innerhalb des Blutes, sondern auf einer Abgabe derselben an die Organe. Die Leber ist nach den Versuchen von Schmidt-Mülheim hier wenig betheiltigt; gegen den von Ploss und Gyergyai versuchten Beweis des Peptonverbrauchs in den Muskeln macht Verfasser begründete Einwendungen; dagegen geht die Abgabe von Pepton an die Organe aus den von Verfasser ausgeführten vergleichenden Bestimmungen des Peptongehalts im arteriellen und im venösen Blut hervor. Um die sechste Stunde der Verdauung enthielt ersteres bei Hunden regelmässig erhebliche Mengen Pepton, das venöse Blut war frei davon; wenn in Folge ausgiebiger Aderlässe der Peptongehalt des arteriellen Blutes stieg¹⁾, so trat in dem venösen Blut auch Pepton auf; seine Menge blieb hier aber stets geringer, wie folgende Zahlen zeigen (Versuch 15).

Blut der Arteria carotis		Blut der Vera jugularis	
Nummer der Aderlässe	Peptongehalt	Nummer der Aderlässe	Peptongehalt
I.	0.0461 pCt.	I.	0.0 pCt.
II.	0.0438 „	II.	0.0 „
III.	0.0566 „	III.	0.0382 „
IV.	0.0972 „	IV.	0.0535 „

Verfasser macht ferner die vorläufige Mittheilung, dass das im Blut circulirende Pepton nicht im Plasma gelöst, sondern an Zellen gebunden sei, sowie dass die Assimilation des Peptons in der Darmschleimhaut mit Neubildung von Lymphzellen einhergehe.

Heter.

Ueber das Vorkommen und die Wirkungen des Cholins und die Wirkungen der künstlichen Muscarine von R. Boehm (*Arch. f. exper. Pathol.* 19. 87—100). Das Cholin kommt höchst wahrscheinlich in der Speisemorchel (*Helvella esculenta*) vor, wie Ver-

¹⁾ Die Aderlässe bewirken zunächst ein Steigen, dann ein Sinken des Peptongehalts im Blute.

fasser in Gemeinschaft mit E. Kütz fand, ferner in Presskuchen von Baumwollensamen (Analysen von R. Kütz, krystallographische Bestimmungen von Klein) und von Baheckern. Werden menschliche Placenten zerkleinert mit Wasser ausgekocht, das Wassereextract zum Syrup eingedampft und mit absolutem Alkohol aufgenommen, so liefern die zum Syrup eingedickten alkoholischen Auszüge nach dem Ausrystallisiren von Kalium- und Natriumchlorid in wässrige Lösung aufgenommen mit Kaliummercurijodid einen goldgelben krystallinischen Niederschlag, welcher Cholin enthält (43 Placenten gaben nach Verfasser 2.35 g Cholinhydrochlorat).

Die Wirkungen des vielfach fälschlich als ungiftig bezeichneten Cholins wurden von Gaehetgens (*Dorpat. med. Zeitschr.* 1, 1870) genauer untersucht. 0.025 — 0.1 g rufen nach Verfasser bei Fröschen allgemeine Paralyse hervor, welche in kurzer Zeit zum Tode oder zur Erholung führt. Diese Curare-ähnliche lähmende Wirkung theilt das Cholin mit dem künstlichen Muscarin, welchem dieselbe in 500mal stärkerer Masse zukommt, während sie dem natürlichen Muscarin fehlen soll.

Heter.

Untersuchung über die Entstehung der Natronsalpeterlager (Peru) von A. Müntz (*Compt. rend.* 101, 1265—1267). Verfasser schliesst aus seinen Untersuchungen, dass die Salpeterlager aus organischen Materien unter dem Einfluss des salpeterbildenden Fermentes entstanden sind. (Vergl. diese Berichte XVIII, Ref. 574.) Meerwasser war bei der Salpeterbildung zugegen, da Brom und Jod sich als Brom- und Jodsäure vorfinden. Der Natronsalpeter ist aus dem ursprünglich entstandenen Calciumnitrat durch Umsetzung mit Kochsalz hervorgegangen und findet sich nicht da, wo er ursprünglich entstand.

Gabriel.

Analytische Chemie.

Eine neue Bestimmung der Thonerde von K. J. Bayer (*Zeitschr. anal. Chem.* 24, 542—546). Der Verfasser bestimmt die Thonerde durch Titrirung, indem er das betreffende Salz in Normalnatronlauge löst, dann unter Anwendung von Lakmus als Indicator bis zum Umschlag in Roth mit Normalschwefelsäure titrirt. War das Salz neutral, so zeigt die Differenz der angewandten Cubikcentimeter Alkali und der verbrauchten Säure die Menge Natronlauge

an, welche zur Bildung der Thonerdenatronverbindung, $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{NaO}$, verbraucht sind. Bei Anwendung von Tropäolin als Indicator tritt der Farbumschlag erst ein, wenn eine der Anzahl Cubikcentimeter Normalnatronlauge gleiche Anzahl Cubikcentimeter Schwefelsäure zugesetzt werden. Bei sauren Thonerdelösungen giebt die Differenz der verbrauchten cem Schwefelsäure bei 2 Titrationsen zu deren einer Lakmus, zu deren anderer Tropäolin verwandt wurde, die der Thonerde äquivalenten Cubikcentimeter Schwefelsäure. Der Umschlag bei Anwendung von Tropäolin ist gut erkennbar, wenn in Porzellanschalen titirt wird und auf 50 cem Flüssigkeit $\frac{1}{2}$ cem einer Tropäolinlösung (1:1000) verwandt wird. Es ist zweckmässig, hierbei zuletzt einen Ueberschuss an Normalschwefelsäure zuzufügen und mit Natronlauge zurückzutitriren. Erwärmen ist zu vermeiden. Schwermetalle sind vor der Titirung zu entfernen. wii

Ueber die Verwendbarkeit des bromsauren Natrons in der Maassanalyse von Kratschmer (*Zeitschr. anal. Chem.* 24, 546—548). Dieses Salz liefert auf Zusatz von Salzsäure Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure in verdünntem Zustand bei Gegenwart von Jodkalium die seinem Sauerstoffgehalte äquivalente Menge an freiem Jod, kann demnach eine zweckmässige Verwendung in der Maassanalyse finden. wii

Trennung des Zinks vom Cadmium durch Elektrolyse von G. Eliasberg (*Zeitschr. anal. Chem.* 24, 548—551). Man löst die Metalloxyde in Salzsäure, dampft zur Trockne ein, setzt 8—10 g Kaliumoxalat und 2—3 g Ammoniumoxalat zu, verdünnt auf 100 cem, erhitzt bis nahe zum Sieden und elektrolysiert. Die Stromstärke soll 0.01—0.015 Ampère betragen, also eine Entwicklung von 0.1—0.15 cem Knallgas pro Minute. Nach 6—7 Stunden ist die Trennung vollendet. Das Cadmium scheidet sich zuweilen krystallinisch aus. — Auch bei der von Iver (*Bull. soc. chim.* 34, 18) empfohlenen elektrolytischen Trennung empfiehlt es sich zu erwärmen und eine Stromstärke von 0.5—0.6 cem Knallgas pro Minute anzuwenden (2 Bunsen'sche Elemente unter Einschaltung eines Rheostaten). wii

Ueber Kaliumchlorat und dessen Prüfung auf Salpeter von Georg Buchner (*Chem. Zeitung* IX, 1590). Zur Erklärung der Thatsache, dass der Glührückstand des Kaliumchlorats alkalische Reaction besitzt, wird die Beobachtung Schoenbein's citirt, nach der bei der Zersetzung des Chlorats in der Hitze neben freiem Sauerstoff auch freies Chlor auftritt, welches aus der Alkaliverbindung durch Sauerstoff verdrängt wurde. Da man aus der alkalischen Reaction des Rückstandes keinen Schluss auf einen Nitratgehalt des Chlorats ziehen kann, so ist eine Prüfung auf salpetrige Säure am Platze. E. Mylius

Eine Vereinfachung der Molybdänmethode zur Bestimmung des Phosphors von M. A. von Reis (*Repert. anal. Chemie* V, 381—389). Wenn es gilt, eine grosse Reihe von Phosphorbestimmungen hintereinander auszuführen, wie es z. B. in Stahlhüttenwerken vorkommt, so kann man zur Ersparung von Zeit die Ueberführung des Molybdänsäureniederschlags in Magnesiumpyrophosphat umgehen, indem man den Phosphorgehalt des Niederschlags aus seinem Gehalt an Molybdän berechnet, welches man maassanalytisch bestimmt. Die Zusammensetzung des phosphormolybdänsauren Ammoniums ist nach Sonnenschein $(\text{NH}_4)_3\text{P O}_4, 10\text{ Mo O}_3$, nach Rammelsberg $(\text{NH}_4)_3\text{P O}_4, 11\text{ Mo O}_3$, nach den Versuchen des Verfassers ist die Zusammensetzung des Niederschlags abhängig von der Zusammensetzung der Lösung, in welcher die Fällung geschieht. Ist die Phosphorsäure an Natrium gebunden, so ist der Niederschlag $(\text{NH}_4)_3\text{P O}_4, 12\text{ Mo O}_3$, bei Gegenwart von Eisen jedoch $(\text{NH}_4)_3\text{P O}_4, 10\text{ Mo O}_3$ und $(\text{NH}_4)_3\text{P O}_4, 11\text{ Mo O}_3$, je nach den Umständen, unter denen die Fällung vorgenommen wird. Beim Einhalten bestimmter Bedingungen für die Fällung besitzt der Niederschlag immer eine bestimmte Zusammensetzung. Die Molybdänsäure lässt sich leicht mit Zink und Säure zu Molybdänoxid reduciren und dieses vermag man mit Permanganat wieder zur Säure zu oxydiren, wobei eine scharfe Endreaction eintritt (ein Verhalten, welches schon von Pisani und von Rammelsberg analytisch verwerthet worden ist). Der aus 10 g Stahl in salpetersaurer Lösung erhaltene Molybdänniederschlag wird in Ammoniak aufgelöst, die Lösung auf 200 ccm verdünnt, mit 10 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt und 3—4 g granulirtes Zink zugefügt; nach etwa einer Stunde ist die Reduction bei mässiger Wärme vollendet; die Flüssigkeit hat eine tief schwarzbraune Färbung angenommen; in die warme vom Zink befreite Flüssigkeit lässt man nun nach abermaligem Hinzufügen von etwas Schwefelsäure soviel Permanganatlösung von bekanntem Gehalt zufließen, dass nach eingetretener Entfärbung eine schwache Rothfärbung bemerkbar wird. — In Betreff specieller Angaben und der Beleganalysen muss auf das Original verwiesen werden.

F. Mylius.

Eine Modification der Molybdätmethode zur Bestimmung des Phosphors im Stahl von E. Fred. Wood (*Chem. News* 52, 279—280). Während nach dem gewöhnlichen Verfahren nicht die ganze Menge des Phosphors in den Molybdänniederschlag übergeht, soll dies geschehen, wenn man der Lösung vor der Fällung eine Auflösung von Chromsäure in Salpetersäure zufügt; der Niederschlag wird bei 110° getrocknet und 1.63 pCt. seines Gewichtes als Phosphor angenommen.

F. Mylius.

Neue Methode zur Bestimmung des Phosphors in Roheisen und Stahl von Wilhelm Kalmann (*Monatsh. f. Chem.* 6, 818—822). 1—10 g der Probe (je nach dem Phosphorgehalte) werden mit circa der ein- bis zweifachen Menge eines Gemisches aus 2 Theilen gebrannter Magnesia und 1 Theil Kaliumnatriumcarbonat im anfangs offenen, später geschlossenen Platintiegel geglüht und dabei etwa alle 10 Minuten durchgerührt. Die pulvrige Masse laugt man mit Citronensäurelösung unter Erwärmen aus, filtrirt, wäscht mit ca. einprocentiger Citronensäurelösung nach, fügt Salmiak und ca. $\frac{1}{4}$ Volumen conc. Ammoniak zum Filtrat, löst die entstandene, noch unreine Fällung von Ammoniummagnesiumphosphat nach dem Absetzen und Filtriren in Salzsäure, fällt sie mit Ammoniak wieder aus und bestimmt sie wie üblich. Die mitgetheilten Releganalysen stimmen mit den durch das Molybdänverfahren erhaltenen, welches weniger einfach und schnell auszuführen ist, gut überein. Gabriel.

Note über Warington's Modification von Kjeldahl's Process zur Bestimmung von Stickstoff von H. B. Yardley (*Chem. News* 52, 220). Angeregt durch Warington's Notiz, theilt Verfasser mit, dass, wenn man Wollstaub mit dem gleichen Gewicht Kammeressäure auf dem Wasserbade erhitzt, Stickstoff als solcher entweicht. F. Mylius.

Ueber Alkohol und Gemische aus Alkohol und Wasser von G. Th. Gerlach (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 24, 487—533). Die Arbeit enthält eine sehr ausführliche Zusammenstellung der bisher veröffentlichten Angaben über 1. die Wärmeentwicklung beim Mischen von Alkohol und Wasser, 2. die specifische Wärme des Alkohols und seiner wässrigen Lösungen, 3. die specifischen Gewichte des absoluten Alkohols und seiner Mischungen mit Wasser, sowie über die beim Mischen eintretende Volumänderung, 4. die Ausdehnung des absoluten Alkohols und seiner wässrigen Lösungen durch die Wärme, 5. die Spannkraft der Dämpfe des absoluten Alkohols und seiner wässrigen Lösungen bei 100° C. und 760 mm Barometerstand, 6. die Spannkraft der Dämpfe des absoluten Alkohols und seiner wässrigen Lösungen zwischen 0° und den betreffenden Siedepunkten, 7. die Temperaturen, bei welchen die Spannkraft der Dämpfe von absolutem Alkohol und seiner wässrigen Lösung einer Quecksilbersäule von bestimmter Höhe das Gleichgewicht halten nebst einigen Betrachtungen über den Zusammenhang der specifischen Wärme der Alkohol-Wassergemische und den Siedepunkten dieser Gemische, 8. über den Zusammenhang zwischen den Siedepunkten und Concentrationsgraden zweier Flüssigkeiten, die sich beide verflüchtigen und sich beide in allen Verhältnissen mischen lassen, wobei die Alkohol-Wassergemische als Glieder einer homologen Reihe aufgefasst werden können, insofern man beinahe constante Zahlen als Differenzen

erhält, wenn man die Quotienten aus der Erniedrigung der Siedepunkte in die gleichmässig wachsenden Alkoholmengen von einander subtrahirt, analog wie nach Kopp bei Gliedern homologer Reihen einer bestimmten Zusammensetzungs-differenz auch eine bestimmte Differenz in den Siedepunkten entspricht. Die Belege hierfür sind in einer Tabelle zusammengestellt. Daran knüpfen sich Betrachtungen über die Siedepunkte von Gemischen, wie Glycerin und Wasser, Schwefelsäure und Wasser, Aether und Schwefelkohlenstoff etc. Will.

Die Verbrennung von Kohlenhydraten mit Hilfe von Chromsäure von C. F. Cross und E. J. Bevan (*Chem News* 52, 207—208). Da sich, wie die Verfasser gefunden haben, bei der Oxydation von Kohlehydraten mit Chromsäure und Schwefelsäure behufs der Analyse ausser der Kohlensäure auch Kohlenoxyd entwickelt, so ziehen sie die Messung des entwickelten Gases der Gewichtsbestimmung der Kohlensäure vor; der Apparat, in welchem die volumetrische Bestimmung ausgeführt wird, ist beschrieben und abgebildet. F. Mylius.

Ueber ein Verfahren der Analyse gemengter aromatischer Kohlenwasserstoffe von C. Friedel und J. M. Crafts (*Compt. rend.* 101, 1218—1223). Um in einem Gemisch von Aethylbenzol mit den 3 Xylole die Componenten von einander zu scheiden, werden 5 g des Gemisches mit der ca. 10fachen Menge Brom, welches 1 pCt. Jod enthält, versetzt, 10 Stunden stehen gelassen, dann vom Bromüberschuss mit Kali befreit, getrocknet und mit Petroläther (Sdp. 80—90°) wiederholt extrahirt, bis der Rückstand (A) über 240° schmilzt. Letzterer und ebenso die beim Einengen des Extractes sich abscheidenden Krystallansätze enthalten die Xylole als Tetrabromxylole; nach völligem Verdunsten des Petroläthers bleibt das Aethylbenzol als Dibromäthylbenzol (neben einer aus der Löslichkeit berechenbaren Menge Tetrabromxylole) zurück, welches man zur analytischen Bestimmung in Pentabromäthylbenzol durch 4—5 Theile Brom unter Zusatz von Chlor- oder Bromaluminium (nach Gustavson) überführt. Die Pentabromverbindung schmilzt bei 114.5°, bildet klinorhombische Prismen, destillirt unzersetzt unter 0.16 m Druck und löst sich in 20 Theilen Petroläther. 20 g des Rückstandes (A) werden durch 5stündiges Erhitzen auf 160—170° mit 20 g Brom und 20 g Wasser glatt in die 3 Tetrabromphtalsäuren übergeführt: die α -Verbindung (Blättchen) löst sich in 400 Theilen Wasser bei 15° und bildet ein Anhydrid und Imid, die p -Säure (Nadeln) fällt zum Unterschied von der m -Säure Silber-salze: die genauere Beschreibung der Trennung der 3 Säuren soll später erfolgen. — In dem bei 137° siedenden Antheil des aus 1 Theil Toluol und $\frac{1}{3}$ Theil Aluminiumchlorid (2 Tage bei 110°) entstehenden Productes werden mittelst obiger Methoden 10 pCt. Aethylbenzol

nachgewiesen, dessen Entstehung durch folgende Gleichungen erklärt wird: $2C_6H_5CH_3 = 2C_6H_6 + C_2H_4 = C_6H_6 + C_6H_5C_2H_5$.

Gabriel.

Ueber die Untersuchung der Anilinöle von Paul Schoop (*Chem. Ztg.* IX, 1785—1886). Der Gehalt der Oele, welche im Wesentlichen nur 3 Bestandtheile enthalten, an *p*-Toluidin wird ermittelt nach Merz und Weith, indem man es als Acetylverbindung isolirt. Ist der Gehalt an *p*-Toluidin bekannt, so lässt sich der Gehalt an Anilin und an *o*-Toluidin aus dem specifischen Gewicht des Oeles berechnen, da das specifische Gewicht des Anilins (1.0377) wesentlich verschieden ist von dem des *o*-Toluidins (1.0145) und des *p*-Toluidins (1.0053), und andererseits die Ungleichheit in den Ausdehnungscoefficienten der drei Basen sowie des Gemisches nicht in Betracht kommt, wenn man die Bestimmung bei 0° ausführt. Er beträgt für Anilin 0.000799, für *o*-Toluidin 0.000795, für *p*-Toluidin 0.000887 und für Anilinöl im Mittel 0.00081. Ist $x =$ cem Anilin, $y =$ cem *o*-Toluidin, $z = g$ *p*-Toluidin (bekannt), $x + y + z = 100$, $\alpha =$ specifisches Gewicht des Oels bei 1°, so ist

$$y = \frac{(100 - z)(1.0377 - \alpha) + z(1.0045 - \alpha)}{0.0234}$$

$$x = 100 - (y + z).$$

Mylius.

Essigsaures Uranoxyd, ein Reagenz auf Albuminstoffe von N. Kowalewsky (*Zeitschr. anal. Chem.* 24, 551—556). Eiweisslösungen geben mit essigsaurem Uranyl einen gelblichen Niederschlag, welcher bei einem geringen Ueberschuss der Uranlösung alles Eiweiss enthält und noch bei einem Gehalt von 0.019 pCt. Eiweiss beobachtet werden kann.

Will.

Ueber Ausscheidung des Pikrotoxins aus seinen Lösungen von R. Palm (*Zeitschr. anal. Chem.* 24, 556—559). Pikrotoxin kann seinen Lösungen durch Schütteln mit frisch gefälltem Bleioxyd vollständig entzogen werden. Ebenso verhalten sich Digitalin und Solanin. Man kann dieselben leicht durch die Farbenreactionen, welche die Bleiverbindungen gegen concentrirte Schwefelsäure zeigen, unterscheiden. Pikrotoxin liefert dann eine gelbe, gelbrothe, zuletzt violettrothe Färbung, Digitalin eine fleischfarbene, durch Bromzusatz in eine smaragdgrüne übergehend, Solanin eine dunkel rehfarbene, auf Zuckerzusatz violette, zuletzt blaue Färbung.

Will.

Werthbestimmung der rohen Handelsnaphta von G. E. Davis (*Journ. Chem. Soc.* 1885, No. 11, 645—649).

Will.

Beitrag zur Kenntniss der Schmieröle von Edmund Schmid (*Chem. Zeitung* IX, 1513—1514). Man untersucht die Schmieröle, welche meist aus Petroleumrückständen hergestellt werden, zweck-

mässig 1) auf Mineralstoffe durch Veraschen, 2) auf verseifbare Fette nach der Methode von Koettstorffer, 3) auf das spezifische Gewicht durch Wägen des Inhaltes einer 5 ccm-Pipette, 4) auf den Grad der Viscosität mittelst des (abgebildeten) Viscosimeters von Reischauer, wobei die Ausflussgeschwindigkeit beobachtet und mit der von Rüböl als Einheit verglichen wird. Mylius.

Bericht über Asche von Holz und anderen Waldprodukten von R. Romanis (*Chem. News* 235). Eine Anzahl Aschenanalysen von Holz aus Britisch-Birma werden mitgeteilt; Kernholz und Splintholz werden getrennt untersucht; das erstere ist besonders reich an Kalk, das letztere an Kali und Phosphorsäure. Mylius.

Bericht über Patente

von Arnold Reissert.

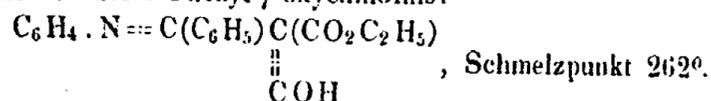
J. F. Höper in Hamburg. Apparate zum Concentriren und Eintrocknen mittelst überhitzten Dampfes. (D. P. 33837 vom 10. März 1885.) Die Schlempe der Spiritusfabriken wird durch Hindurchleiten durch die Condensatoren der Destillirapparate auf etwa 75° C. vorgewärmt und darauf in einem Vacuumverdampfapparate mit abwechselnden concaven und convexen Berieselungsböden fein vertheilt, wobei eine mit starker Abkühlung verbundene Verdampfung stattfindet. Dann wird die Schlempe durch eine Dampfmaschine wieder durch den Condensator geführt und dieser Kreislauf so lange fortgesetzt, bis sie genügend eingedickt ist. In einem zweiten Apparate wird die Schlempe, welche denselben in aufsteigender Richtung durchfließt, mit überhitztem Dampf behandelt, welcher alsdann noch zur Beheizung der Destillirblasen dienen kann, und dann durch einen Niveau-regulator durch einen dem bereits erwähnten ähnlichen Verdampfapparat mit Berieselungsböden geführt. Oder es wird die Schlempe bei kleineren Anlagen in einfacherer Weise in einem hohen Cylinder durch eine Injectordüse, welche sie gegen eine Glocke bläst, unter Zumischung trockner Luft zerstäubt und dabei vollständig eingetrocknet. Die Apparate sind auch zur Concentration von Melasseschlempe bestimmt.

Raoul Pictet in Genf. Aus Kohlensäure und schwefliger Säure bestehende Verflüchtigungsflüssigkeit für Kältemaschinen. (D. P. 33733 vom 3. Januar 1885.) Die Flüssigkeit

wird durch gemeinschaftliche Compression von Kohlensäure und schwefliger Säure dargestellt, wozu weniger Kraft erforderlich ist als zur Compression der beiden Gase für sich, weil die Lösungs- oder Absorptionsfähigkeit der Schwefligsäure für Kohlensäure mit der Temperatur zunimmt. Die Dampfspannung dieser Flüssigkeit, genannt »Pictot-Flüssigkeit«, ist bei niederen Temperaturen verhältnissmässig hoch, bei hohen Temperaturen verhältnissmässig schwach, was gerade von einer Flüssigkeit für Kältemaschinen gefordert werden muss. Der Nutzeffect soll denjenigen der reinen schwefligen Säure um etwa 50 pCt. übertreffen.

Feodor Just in Würzburg. Verfahren zur Darstellung substituirtter Chinolinderivate aus Imidechloriden und Malonsäure- bezw. Acetessigestern. (D. P. 33497 vom 21. Februar 1885.) Durch Einwirkung von Imidechloriden, insbesondere Benzanilidimidechlorid, $C_6H_5N=C(C_6H_5)Cl$, auf die Metallverbindungen (bezw. die Natriumverbindungen) der Malonsäureester und der Acetessigestern kann man die mit dem Chlor des Imidechlorids verbundene Gruppe in die Ester einführen. Man erhält z. B. aus Benzanilidimidechlorid und Mononatriummalonsäureester die Substanz: $C_6H_5 \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$ vom Schmelzpunkt 75° .

Diese substituirtten Malon- und Acetessigestern lagern sich beim Erhitzen um und geben Chinolinderivate. Der obengenannte Körper z. B. spaltet beim Erhitzen Alkohol ab und giebt den Aethyläther der β -Carbonsäure des α -Phenyl- γ -oxychinolins:



Aus diesem Aether entsteht beim Verseifen eine Säure, welche beim Destilliren für sich oder mit Natronkalk Kohlensäure abspaltet

und α -Phenyl- γ -oxychinolin bildet: $C_6H_4 \cdot N=C(C_6H_5) \cdot CH \begin{array}{c} \parallel \\ COH \end{array}$. De-

stillirt man letzteren Körper mit Zinkstaub, so erhält man α -Phenyl-

chinolin: $C_6H_4 \cdot N=C(C_6H_5) \cdot CH \begin{array}{c} \parallel \\ CH \end{array}$, Schmelzpunkt 84° .

Jacob Wolff in Jülich. Verfahren zur Darstellung von Zuckerkalklösung aus Melasse und Kalkhydrat. (D. P. 33844 vom 20. April 1884). 100 Theile Melasse werden mit soviel Kalkbrei vermischt, dass auf 100 Theile Zucker in derselben 48 — 55 Theile Kalkhydrat kommen. Dem anfangs dünnflüssigen Gemisch wird, sobald es beginnt, zähflüssig zu werden, soviel Wasser zugesetzt, als nöthig ist, um es flüssig zu erhalten. Aus der so entstandenen Lösung wird nach Verdünnung mit der $1\frac{1}{2}$ bis 2 fachen Menge Wasser der Zucker nach dem Ausscheidungsverfahren mittelst Aetzkalkmehl gefällt.

Das Verfahren ist zur Verwerthung der in diesem Verfahren bei der freiwilligen Zersetzung des gefällten Zuckerkalkes entstehenden grossen Massen von Kalkhydrat bestimmt, welche bisher ein sehr unliebsames Nebenproduct bildeten.

Josef Kasalovsky in Prag. Osmoseapparat mit ausgebildeter Gegenströmung. (D. P. 33845 vom 28. Januar 1885.) Die Hauptcanäle der Rahmen der Osmoseapparate werden durch ungelochte Pergamentpapiere oder durch Tafeln derart abgesperrt, dass jedesmal mehrere Rahmen ein System von gleicher Richtung der hindurchströmenden beiden Flüssigkeiten: Melasse und Wasser, bilden; diese Systeme wiederum werden nach dem Gegenstromprincip verbunden.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Verbrennungswärme einiger Aether organischer Säuren von W. Louguine (*Compt. rend.* 11, 1154). Die Verbrennungswärmen, welche der Verfasser bestimmt hat, sind folgende:

Aethylmilchsäureäther, $C_3H_5O_3(C_2H_5)$	656.00 Cal.
Aethylcitronensäureäther, $C_6H_5O_7(C_2H_5)_3$	1459.71 »
Aethylbuttersäureäther, $C_4H_7O_2(C_2H_5)$	851.25 :
Aethylisobuttersäureäther, $C_4H_7O_2(C_2H_5)$	845.72 »

Die beiden letzten Zahlen sind als gleich gross zu betrachten, da der Unterschied derselben nach dem Verfasser in die Grenzen der Beobachtungsfehler fällt. (Trotzdem sind in der Originalmittheilung alle Wärmewerthe mit zwei Decimalstellen mehr angegeben als hier.)

Horstmann.

Ueber die Hydrate der Arsensäure von A. Joly (*Compt. rend.* 11, 1262). Das Hydrat $As_2O_5 \cdot 4H_2O$ scheidet sich aus einer syrupösen Lösung, welche genau die Zusammensetzung des Hydrates hat, bei Winterkälte immer von selbst ab, aus einer verdünnten Lösung jedoch nur bei Berührung mit einem Krystall des Hydrates. Die Krystalle schmelzen und erstarren zwischen 35.5° und 36° , und ihre Schmelzwärme beträgt -7.4 Cal. für ein Formelgewicht. Die Lösungswärme gleich -2.8 Cal. bei 200 H_2O , 2.6 Cal. bei 600 H_2O und 2.0 Cal. bei 1800 H_2O . Man kann danach mit Hilfe bekannter Daten rechnen, dass die Aufnahme des Wassers unter viel geringerer Wärmeentwicklung statt findet, als bei den Hydraten der Phosphorsäure.

Im trockenen, luftleeren Raume zerfällt das besprochene Hydrat rasch in eine pulverige Masse, deren Zusammensetzung Monate lang constant bleibt und der Formel $As_2O_5 \cdot \frac{3}{2}H_2O$ entspricht. Die Lösungswärme dieser Verbindung in 300 H_2O beträgt $+2.76$ Cal.

— Auch in verschlossenem Gefässe geschmolzen und bei gewöhnlicher Temperatur in überschmolzenem Zustande erhalten, zersetzt sich das Hydrat mit $4\text{H}_2\text{O}$ allmählich, indem sich das Hydrat $\text{As}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O}$, und darüber eine Lösung von geringerem Gehalte bildet. Diese Zersetzung ist exothermisch.

Das krystallisirte Hydrat $\text{As}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O}$ vermag eine Lösung von gleicher Zusammensetzung nicht zur Krystallisation zu bringen.

Horstmann.

Das chemische Gleichgewicht im Gaszustande oder in verdünnten Lösungen von J. H. van't Hoff (*Archives néerl.* 20, 1). Die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes lassen sich in befriedigender Uebereinstimmung mit der Erfahrung aus den Grundsätzen der Thermodynamik theoretisch ableiten, wenn man das Gay-Lussac-Boyle (Mariotte)'sche Gesetz gelten lässt. Im Falle verdünnter Lösungen muss an Stelle dieses Gesetzes ein Anderes treten, welches der Verfasser aufzulinden versucht. Es ist demselben klar, dass die Moleküle eines gelösten Stoffes auf die Gefässwände einen Druck ausüben, ganz wie die Gasmoleküle, und er glaubt, dass man über die Grösse dieses Druckes und seine Variationen durch die osmotischen Erscheinungen an Niederschlagsmembranen Aufschluss erhalten könne. Solche Membrane lassen (nach Traube und Pfeffer) unter Umständen das Wasser oder einzelne andere Bestandtheile einer Lösung hindurch, die übrigen aber nicht. Das Einströmen des Wassers durch Diffusion kann aber durch Druck aufgehalten und rückgängig gemacht werden. Man kann daher die Concentration der betreffenden Lösung durch Druckänderungen variiren, wie die Dichte eines Gases, und die Erfahrung lehrt, dass die Concentration von dem Druck und auch von der Temperatur annähernd in derselben Weise abhängt, wie bei Gasen. Man kann diese Abhängigkeit durch die Gleichung darstellen:

$$P \cdot V = i \cdot R \cdot T,$$

welche dem Gay-Lussac-Boyle'schen Gesetze analog gebildet ist. Es haben darin R und T dieselbe Bedeutung wie bei Gasen; P bezeichnet den osmotischen Druck und V das Volum der Lösung, welche ein Molekulargewicht der betreffenden Substanz enthält, und endlich i eine Constante, die von der Natur dieser Substanz abhängt. Diese Constante versucht der Verfasser auf verschiedenen Wegen zu bestimmen.

Mit Hilfe der aufgestellten Gleichung werden alsdann die Bedingungen des chemischen Gleichgewichtes in verdünnter Lösung entwickelt, wobei von den supponirten Eigenschaften der Niederschlagsmembrane weitgehender Gebrauch gemacht wird. Es ergeben sich Gleichungen, welche von den für den Gaszustand gültigen nur dadurch unterschieden sind, dass sie die Constanten i der gelösten Stoffe

enthalten. Werden dafür die numerischen Werthe eingesetzt, so reduciren sich die Gleichungen öfter auf die einfachere Form, welche für den Gaszustand besteht. Dies trifft in denjenigen Fällen zu, in welchen man schon früher erkannt hat, dass das Gleichgewicht in verdünnter Lösung annähernd eben durch jene einfacheren Gleichungen beherrscht wird (z. B. bei den Versuchen mit BaSO_4 und K_2CO_3 nach Guldberg und Waage, oder mit NaNO_3 und SO_4H_2 nach J. Thomsen). In anderen Fällen dagegen, wo sich jene einfachen Gleichungen nicht bewährt haben, geben die van't Hoff'schen Gleichungen ein abweichendes, besseres Resultat; so z. B. bei den Versuchen über die Löslichkeit des Calciumcarbonates in Kohlensäurehaltigem Wasser von Schloessing. In zwölf Beispielen, welche er näher discutirt, findet der Verfasser auf diese Weise befriedigende Uebereinstimmung der Beobachtungen mit seiner Theorie.

Das Gesagte muss genügen, um den Gedankengang der vorliegenden umfangreichen Abhandlung zu kennzeichnen. Auf die weiteren Betrachtungen des Verfassers, welche sich auf den Zusammenhang der Gleichgewichtserscheinungen mit der Temperatur, der Reactionswärme, der elektromotorischen Kraft u. s. w. beziehen, kann nur hingedeutet werden.

Horstmann.

Ueber die Zersetzung des Chlorwassers im Sonnenlichte von Alfred Popper (*Ann.* 231, 137—143). Verfasser zeigt im Anschluss an frühere Versuche (*diese Berichte* XVIII, Ref. 174), dass die Zersetzung des Chlorwassers im Lichte der Sommer- wie der Winter-sonne stets annähernd nach der Gleichung $5\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{HClO}_3 + 9\text{HCl} + \text{O}_2$ vor sich geht; neben der Chlor- und Salzsäure tritt nur in unbedeutender Menge eine Substanz auf, welche Jod aus Jodkalium abscheidet. — Unterchlorige Säure kann bei Gegenwart von Chorsäure jodometrisch bestimmt werden, wenn die Concentration der Lösung passend gewählt ist: eine Jodkaliumlösung war nämlich nicht zersetzt, wenn in 100 ccm Flüssigkeit 0.2 g HClO_3 neben 0.8 g HCl oder 0.3 g KClO_3 , 0.15 g H_2SO_4 neben 0.8 g HCl enthalten sind.

Gabriel.

Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung von L. Pebal (*Ann.* 231, 144—152). Verfasser discutirt die Frage, ob die oben erwähnte Substanz, welche Jod aus Jodkalium abscheidet, unterchlorige Säure oder Chlor oder Ozon sei. — Die Frage, ob mit dem Vorgang $5\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{HClO}_3 + 9\text{HCl} + \text{O}_2$ der Umsetzungsprocess ein Ende habe, glaubt Verfasser bejahen zu sollen. — Zur Entscheidung der Frage, ob die gefundenen Zersetzungsproducte aus Chlor und Wasser direct oder mittelbar aus Zwischenproducten hervorgegangen seien, reichen weder die beschriebenen Versuche noch die thermochemischen Daten aus. — Im Bromwasser findet zwar ein ähnlicher

chemischer Vorgang wie im Chlorwasser statt, doch erstreckt sich derselbe selbst bei lange andauernder intensivster Belichtung nur auf einen ganz kleinen Theil des Broms; dies abweichende Verhalten des Brom- und Chlorwassers wird durch die geringere resp. grössere Stabilität der Zersetzungsproducte erklärt und die verschiedene Stabilität in erster Linie auf die negative resp. positive Wärmetönung bei Bildung derselben zurückgeführt.

Gabriel.

Ueber die Oxyde des Mangans und Urans von C. Rammelsberg (*Sitzungsber. der königl. preuss. Akad. d. Wissensch.* 1885, 97—104). Das künstlich dargestellte Oxyd Mn_3O_4 verhält sich nach älteren Beobachtungen gegen Salpetersäure oder Schwefelsäure wie eine Verbindung von $2MnO + MnO_2$; das gleiche gilt nach Rammelsberg von dem Hausmannit. Krystallisirter Manganit ($Mn_2O_3 + H_2O$) wird durch Kochen mit starker Salpetersäure nicht zerlegt, wohl aber Braunit, welchem Verfasser früher die Formel $MnSiO_3 + 3Mn_2O_3$, G. Rose dagegen — unter Annahme der Isomerie von MnO_2 und SiO_2 — die Formel $MnO + (Mn, Si)O_2$ zugeschrieben hat. Die Uraninite (Pechblende) betrachtet der Verfasser als nach der Formel $(UO_2)O + UO_2$ zusammengesetzt, welche einem Sesquioxyde entsprechen, da $UO_2 \cdot O$ sich wie ein Monoxyd verhält. Für das Uranioxyd vermögen die Monoxyde PbO , FeO , CaO , für Uranidioxyd SiO_2 und ThO_2 einzutreten. Es ergeben sich also für die Uraninite die Formeln $(UO_2 \cdot O, PbO, FeO, CaO) + (UO_2, ThO_2)$ und zwar für den Uranit von Moss $5(UO_2 \cdot O, 2PbO) \cdot 7UO_2$, für den von N. Carolina und Connecticut $5(UO_2 \cdot O, PbO)6UO_2$. Die Analyse der Thoruraninite führt zur Formel $(UO_2 \cdot O, PbO, FeO, CaO) + (UO_2, ThO_2)$. Somit treten die Uraninite in nahe Beziehung zum Braunit, wenn dieser nach G. Rose $MnO + (MnO_2, SiO_2)$ ist. Verfasser hat auch eine neue Analyse des Joachimsthaler Uranerzes ausgeführt. (Siehe auch Blomstrand, *diese Berichte* XVII, Ref. 250).

Schertel

Ueber Verbindungen des Chlorgoldes mit Schwefel- und Selentetrachlorid von L. Lindet (*Compt. rend.* 101, 1492—1495; vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 530). Schwefelgoldperchlorid $AuCl_3 \cdot SCl_4$ wird aus 2—3 g Goldschwamm, 50 g SCl_4 und trockenem Chlor bei 130° bereitet und durch Erhitzen auf 160° in hygroskopischen Krystallen erhalten, welche sich mit Wasser zersetzen. Selengoldperchlorid $AuCl_3 \cdot SeCl_4$ entsteht in tafelförmigen, (schwach orange) rothen, durch Wasser zersetzlichen Krystallen, wenn man Chlor auf Gold bei Gegenwart einer Lösung von Selentetrachlorid in Arsenchlorür gegen 130° wirken lässt. — Aus seinen heissen Lösungen in Arsen-, Silicium-, Antimon-, Zinn- oder Titanchlorür scheidet sich Chlorgold in grossen, dunkelrothen, triklinen Prismen ab. Bromgold krystallisirt aus den entsprechenden Bromiden.

Gabriel.

Einwirkung einiger Reduktionsmittel auf Vanadinsäure von A. Ditte (*Compt. rend.* 101, 1487—1490). Durch Wasserstoff wird pulverige Vanadinsäure (wie sie durch vorsichtige Calcination eines Hydrates entsteht) bei 440° langsam, bei Dunkelrothgluth schneller zunächst in Untervanadinsäure (blau) und dann in V_2O_3 (dunkelgrün) verwandelt. War die Vanadinsäure zunächst geschmolzen und dann pulverisirt, so ist ihre Reduction zu V_2O_3 durch Wasserstoff bei 440° nur unvollständig. In dem durch Glühen des Ammoniumvanadats bei Luftzutritt erhaltenen Product ist eine Verbindung $V_2O_4 \cdot V_2O_3$ enthalten, welche man auch aus dem bei Luftabschluss erhaltenen Product durch Zusammenschmelzen mit überschüssiger Vanadinsäure bereiten kann: diese Verbindung bildet dunkelblaue, glänzende Kryställchen, wird von Salpetersäure langsam oxydirt, von Ammoniak langsam, von Salzsäure leicht gelöst, ertheilt, selbst in kleiner Menge, der Vanadinsäure die charakteristische Blaufärbung und wird von Wasserstoff bei 440° nicht reducirt. — Durch Erhitzen mit Schwefel oder mit Ammoniumoxalat wird Ammoniumvanadat in V_2O_3 , und durch Glühen mit Arsenpulver unter Luftabschluss in eine dunkelblaue, krystallinische Substanz verwandelt, welche dem bei der Oxydation verbrauchten Sauerstoffquantum zufolge die Formel $V_2O_3 \cdot V_2O_4$ aufweist. — Mit rothem Phosphor giebt Vanadinsäure ein krystallisirtes Untervanadinsäurephosphat. In trockener, schwefliger Säure geht bei Rothgluth Vanadinsäure in blaue, glänzende Nadeln von Untervanadinsäure und Ammoniumvanadat in ein dunkelblaues Pulver $V_4O_7 = V_2O_3 \cdot V_2O_4$ über.

Gabriel.

Ueber Darstellung und physikalische Eigenschaften des Phosphorpentafluorids von H. Moissan (*Compt. rend.* 101, 1490 bis 1492). Das durch freiwilligen Zerfall des Trifluorphosphorbromids nach der Gleichung $5PF_3Br_2 = 3PF_5 + 2PBr_3$ entstehende Phosphorpentafluorid (*diese Berichte* XVIII, Ref. 403) ist ein unverbrennliches, stark rauchendes, stechend riechendes Gas, wird von Wasser verschluckt und zeigt die Dichte 4.50—4.48 (berechnet 4.4043). Es verflüssigt sich bei 16° unter 46 Atm. Druck; dabei bleibt stets etwas Gas zurück und erst bei 125 Atm. schwindet die Grenzlinie zwischen Flüssigkeit und Gas; lässt der Druck nach, so erstarrt das Fluorid vorübergehend.

Gabriel.

Neue Untersuchungen über die Verbindungen des Didymiums von P. T. Cleve (*Chem. News* 52, 227—229, 255—256, 264—265, 278—279, 291—293). Nachdem Cleve im Jahre 1874 eine Untersuchung über das Didymium veröffentlicht hatte, fand es sich, dass alle seine Präparate Samarium enthielten, dessen Atomgewicht sich wesentlich von dem des reinen Didyms (142.3) unterscheidet. Aus diesem Grunde wurde jetzt eine sorgfältige Revision der früheren

Untersuchung vorgenommen, wobei namentlich die specifischen Gewichte der einzelnen Verbindungen auf's Neue bestimmt und mit denjenigen der analogen Samariumverbindungen verglichen wurden. Im Allgemeinen sind die specifischen Gewichte der Didymverbindungen geringer als diejenigen der Samariumverbindungen, während diese ein niedrigeres Molekularvolum haben als jene. Die untersuchten Verbindungen sind in einer Tabelle zusammengestellt und sind, soweit sie sich auf das Didym beziehen, ihrer Darstellung und ihren Eigenschaften nach beschrieben und die analytischen Daten mitgetheilt. Während das Didymoxyd zweifellos die Zusammensetzung Di_2O_3 besitzt, ist die Zusammensetzung des Didymperoxyds noch streitig; während sie nach Frerichs und Schmidt durch den Ausdruck Di_3O_9 wiedergegeben wird, hat Brauner die Formel Di_2O_3 wahrscheinlich gemacht; die Zusammensetzung wurde aus dem Gewichtsverlust ermittelt, welchen die aus dem Nitrat dargestellte Verbindung beim Erhitzen zum Rothglühen erleidet und welcher als Sauerstoff in Rechnung gebracht wurde. Cleve hat die Verbindung aufs Neue analysirt, indem er den Sauerstoffüberschuss volumetrisch mit Eisensulfat und Permanganat ermittelte; die Resultate der Analyse sprechen für die Formel Di_4O_9 . Die Darstellung des Peroxyds geschah auf nassem Wege mit Hilfe von Wasserstoffsperoxyd.

F. Mylius.

Untersuchungen über die zusammengesetzten unorganischen Säuren von Wolcott Gibbs (*Americ. Chem. Journ.* 7, 209—238). Siehe diese Berichte XVII, Ref. 101. Phosphovanadate entstehen durch Erhitzen von vanadinsauren Alkalien in Berührung mit freier Phosphorsäure, durch Digestion der Lösungen alkalischer Phosphate mit Vanadinsäure oder sauren Vanadaten, durch Mischen alkalischer Vanadate und Phosphate in Gegenwart einer freien Säure. Die Phosphovanadate der Schwermetalle werden gebildet, wenn die sauren Vanadate oder die Phosphate derselben mit Phosphorsäure bezw. mit Vanadinsäure zum Sieden erhitzt werden. Die Alkaliphosphovanadate sind schwefelgelb, bisweilen glänzend gelb und krystallinisch. In wenig Wasser lösen sie sich mit gelber Farbe. Durch Zusatz von mehr Wasser färbt sich die Lösung orange bis tief roth, ein Theil der Phosphorsäure spaltet sich ab und es entstehen neue, wohl charakterisirte, an Vanadinsäure reichere Salze. Gleiches Verhalten zeigen die Arseniovanadate. Werden die rothen Lösungen concentrirt, so erfolgt dieselbe Farbenänderung in umgekehrter Reihenfolge, und man erhält das gelbe Salz wieder. Die Lösungen der Phosphovanadate werden durch Staub und Spuren organischer Substanz leicht reducirt unter Bildung von Phosphovanadicovanadaten. Bei Analysen dieser Salze kann die Summe von Phosphor- und Vanadinsäure durch Fällung der beiden Pentoxyde mit Quecksilberoxydulnitrat aus siedender Lösung

und Zusatz eines kleinen Ueberschusses von Quecksilberoxyd bestimmt werden; beim Glühen des Niederschlages ist es vortheilhaft, eine gewogene Menge wolframsauren Natrons zuzusetzen. Zur Reduction der Vanadinsäure zu Dioxyd behufs Titration mit Natriumpermanganat, wird die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit schwefliger Säure gekocht, auf dem Wasserbade fast zur Trockniss eingedampft, verdünnt, bis die Farbe blassblau ist, und die auf $80-100^{\circ}$ erwärmte Flüssigkeit titirt. — Ammoniumphosphovanadat (1. 1). Wird vanadinsaures Ammon mit einem Ueberschuss von phosphorsaurem Ammon gelöst, und die Lösung mit Salpetersäure in kleinen Mengen versetzt, so erhält man eine tief orangerothe Lösung, welche beim Erwärmen farblos wird, bei Concentration jedoch glänzendgelbe körnige Krystalle, $P_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot (NH_4)_2O + H_2O$, abscheidet, die in kaltem Wasser wenig löslich sind. Das Silbersalz, $P_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot 2Ag_2O + 5H_2O$, bildet gelbe Krystallkörner. — Kaliumsalz, $P_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot 3K_2O + 21H_2O$, wird als körnige Masse erhalten, wenn Ammoniummagnesiumphosphat mit einer concentrirten Lösung von Kaliumdivanadat gekocht wird. — Phosphovanadinsäure (7. 6). Wird Phosphorsäure mit concentrirter Lösung von Natriumdivanadat versetzt, so erhält man eine gelbe Masse, die nach einigen Tagen deutlich krystallisch wird, und welche man mit kaltem Wasser behandelt, bis die Waschflüssigkeit orangeroth wird. Die Verbindung ist frei von Natrium und hat die Formel $7P_2O_5 \cdot 6V_2O_5 \cdot 3H_2O + 34aq$. — Phosphovanadinsäure (1. 20). Durch Vermischen der Lösungen von Phosphorsäure und Ammoniummetavanadat erhält man eine orange-farbige, durch Erhitzen auf dem Wasserbade gelb werdende Lösung, aus welcher ein citronengelbes Salz krystallisirt. — Durch Zusatz von viel heissem Wasser wird die Lösung des gelben Salzes tief granatroth und giebt beim Stehen schön granatrothe Krystalle der Formel $P_2O_5 \cdot 20V_2O_5 \cdot 6H_2O + 53aq$. Das zimtfarbige Silbersalz dieser Säure wird durch Chlorkalium leicht zersetzt und aus der Lösung entstehen schöne tiefrothe, im reflectirten Lichte schwarze, rechteckige Tafeln. — Phosphodivanadate. Das Ammoniumsalz, $P_2O_5 \cdot 2V_2O_5 \cdot (NH_4)_2O \cdot 2H_2O + 5aq$, entsteht bei der oben beschriebenen Reaction zwischen Phosphorsäure und metavanadinsaurem Ammon.

Arsenovanadate entstehen unter denselben Bedingungen wie die Phosphovanadate und gleichen denselben in Farbe und Verhalten. Das Arsen in denselben wird am zweckmässigsten durch Reduction mit schwefliger Säure und Fällen mit Schwefelwasserstoff bestimmt. — Arsenovanadinsäure (5. 8). Natriumdivanadat und Natriumarsenat werden in kochendem Wasser gelöst und in kleinen Portionen mit Salpetersäure versetzt; aus der orangerothern Lösung scheidet sich bei der Concentration eine gelbe krystallische Masse, $5As_2O_3 \cdot 8V_2O_5 \cdot 3H_2O + 24aq$, ab. — Phosphovanadicovanadate bilden

sich beim Kochen von Alkaliphosphaten mit einem Ueberschusse eines Gemenges von Vanadiumdioxyd und -Pentoxyd, durch Schmelzen von metavanadinsaurem Ammon mit phosphorsauren Alkalien, durch theilweise Reduction der Phosphovanadate. Die Salze sind meist von grüner Farbe und die Alkalisalze zeichnen sich durch Krystallisationsfähigkeit aus. Es wurden dargestellt: Ammoniumphosphovanadicovanadat, $18V_2O_5 \cdot VO_2 \cdot 2P_2O_5 \cdot 7(NH_4)_2O + 50aq$, durch Mischen von Ammoniumphosphovanadat mit einer salzsauren Lösung von Vanadiumdioxyd. — Eine siedende Lösung von Natriumorthophosphat löst die Vanadinoxyde unter Bildung des Salzes $5P_2O_5 \cdot 4V_2O_5 \cdot VO_2 \cdot 4Na_2O + 37aq$. — Versetzt man die kochende, farblose Mischung von Kaliumdivanadat und stark überschüssigem Kaliumorthophosphat mit Vanadinoxyd in salzsaurer Lösung, so erhält man das Salz $12P_2O_5 \cdot 12VO_2 \cdot 6V_2O_5 \cdot 5K_2O + 40aq$ in schwarzen, körnigen Krystallen. Durch heisses Wasser wird dasselbe zersetzt und es entsteht das grüne Salz $12P_2O_5 \cdot 14VO_2 \cdot 6V_2O_5 \cdot 7K_2O + 52aq$. In gleicher Weise bilden sich die dunkelgrünen Krystalle des Ammoniaksalzes, $14P_2O_5 \cdot 16VO_2 \cdot 6V_2O_5 \cdot 7(NH_4)_2O + 67aq$, und aus diesem durch Kochen mit Wasser die hellergrüne Verbindung $10P_2O_5 \cdot 11VO_2 \cdot 5V_2O_5 \cdot 5(NH_4)_2O + 41aq$. — Arseniovanadicovanadate entstehen sehr leicht durch Mischen der Lösungen arsensaurer und vanadinsaurer Alkalien und Zusatz einer Lösung von Vanadinoxyd in überschüssiger Salzsäure. Das Ammoniaksalz, $12As_2O_5 \cdot 12VO_2 \cdot 6V_2O_5 \cdot 5(NH_4)_2O + 7aq$, wird wie das oben beschriebene entsprechende schwarze Kaliumphosphovanadicovanadat gewonnen. Die Krystalle des Salzes sind schwarz, die Lösung gelbgrün. In heissem Wasser löst es sich mit tiefgrüner Farbe, aus der Lösung scheidet sich die olivengrüne Verbindung $9As_2O_5 \cdot 9VO_2 \cdot 8V_2O_5 \cdot 4(NH_4)_2O + 11aq$. — Vanadicovanadate werden dargestellt durch theilweise Reduction von Vanadaten oder durch Mischen der Lösungen von Vanadaten und Vanadiumdioxyd. Dieselben sind oft krystallisch und gut characterisirt, und besitzen grüne Farbe. — Ammoniumvanadicovanadat, $4V_2O_5 \cdot 2VO_2(NH_4)_2O + 8aq$, wurde als grüner, krystallischer Niederschlag erhalten. — Bei Discussion der bisher beschriebenen Verbindungen kommt Verfasser wieder auf die frühere Hypothese zurück, dass die Vanadinsäure als $V_2O_5 \cdot O_3$ für WO_3 und MoO_3 eintreten könne, und welche er dadurch begründet sieht, dass es Phosphovanadate und Arseniovanadate gebe, welche zu Phosphowolframiaten sich durchaus analog verhalten, z. B. $12V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 3BaO + 45aq$ und $20V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 6H_2O + 53aq$ zu $12WO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 3BaO$ und $20WO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 6H_2O$. Wie die Phosphorsäure mit ihren drei Modificationen in Verbindung mit Wolframsäure tritt, so auch die verschiedenen Modificationen der Vanadinsäure. Aus dem Studium der bekannten vanadinsauren Salze ergaben sich dem Verfasser sieben Reihen von Salzen: $nR_2O \cdot 2n + 2V_2O_5$; $nR_2O \cdot n$

+ 1. V_2O_5 ; $nR_2O \cdot 2n - 1 \cdot V_2O_5$; $nR_2O \cdot 2n - 3 \cdot V_2O_5$; $nR_2O \cdot 2n - 4 \cdot V_2O_5$; $nR_2O \cdot n - 5 \cdot V_2O_5$ und $nR_2O \cdot 2n - 6 \cdot V_2O_5$. Die erste dieser Reihen correspondirt mit den metawolframsauren Salzen. Als weitere Stütze seiner Ansicht, dass die Metawolframate eine homologe Reihe bilden, beschreibt Verfasser zwei neue wolframsaure Salze: (16. 3. 4) Natriumammoniumwolframat, $16WO_3 \cdot 3Na_2O \cdot 4(NH_4)_2O + 18aq$, wurde zufällig erhalten bei dem Versuche, Glycerophosphowolframate darzustellen. Der beim Erhitzen von gepulverter, glasiger Phosphorsäure mit Glycerin erhaltene Syrap wurde nach mehrtägigem Stehen mit Ammoniak neutralisirt und in eine heisse Lösung von (12. 5) wolframsauren Natron gegossen. Es fiel ein weisses, schuppiges Salz, frei von Phosphorsäure. — (12. 1. 4) Natriumammoniumwolframat wurde ebenfalls zufällig erhalten, als syrapartige Phosphorsäure und absoluter Alkohol eine halbe Stunde auf $80^\circ C$. erwärmt, nach 24 Stunden mit überschüssigem Ammoniak in kleinen Antheilen unter Abkühlung versetzt und sodann in die Lösung von wolframsaurem Natron (12. 5) gegossen wurde. Nach kurzer Zeit entstand ein Niederschlag glänzender, kleiner Schuppen von der Zusammensetzung $12WO_3 \cdot Na_2O \cdot 4(NH_4)_2O + 14aq$. Schertel.

Ueber das Verhalten der Alkalihydrosulfide gegen zusammengesetzte Aether von Ch. Göttig (*Journ. pr. Chem.* 88, 90—94). Beim Erhitzen alkoholischer Lösungen der Alkalihydrosulfide mit Essigester am Rückflusskühler oder im geschlossenen Gefäss entsteht weder Mercaptan, noch thiocetsaures Alkali, sondern Schwefelwasserstoff, essigsaures und unterschwefligsaures Alkali und Alkalisulfuret. Schotten.

Ueber ein neues Mittel, die Reinheit flüchtiger Substanzen zu prüfen von E. Duclaux (*Compt. rend.* 101, 1501—1502). Destillirt man ein bestimmtes Volumen der Lösung eines Alkohols oder einer Fettsäure, und fängt das Destillat zu gleichen Theilen auf, so zeigen die in den einzelnen Antheilen enthaltenen Mengen Substanz eine Zu- oder Abnahme, die einem Gesetz gehorcht, welches für jeden Körper charakteristisch ist und zwar derart, dass er sich in verdünnter Lösung um so leichter verflüchtigt, je schwerer flüchtig er in reinem Zustand ist. — In gemengten Lösungen von zwei oder mehr Körpern verhält sich bei der Destillation ein jeder so, als ob er allein anwesend wäre, so dass man aus der Zusammensetzung des Destillats annähernd Natur und Verhältniss des Gemisches erschliessen kann. Will man einen Körper auf seine Reinheit prüfen, so scheidet man seine 1—2procentige Lösung durch Destillation in 2 äquivalente Theile; beide müssen sich, wenn der Körper rein ist, bei der Fractionirung als identisch erweisen; liegt dagegen ein Gemisch vor, so werden sich die Componenten schon bei der ersten Destillation un-

gleich vertheilen. Nachstehende Zahlen zeigen den Säuregehalt in den ersten 10, 20, 30 ccm Destillat, wenn man 100 ccm einer ca. 1 procentigen Lösung der betreffenden Säure destillirt:

	Ameison- säure	Essig- säure	Propion- säure	Butter- säure	Baldrian- säure	Capron- säure
1.	3.5	5.9	11.3	17.1	30.8	33.5
2.	7.2	12.2	22.7	32.7	53.2	59.0
3.	11.3	18.7	33.4	46.3	69.8	75.5
4.	15.5	25.6	43.8	58.5	81.1	86.0
5.	20.2	32.9	53.7	68.8	89.0	92.5
6.	25.5	40.5	63.2	77.5	94.0	96.5
7.	31.1	48.8	72.1	84.3	96.8	97.5
8.	38.5	57.8	80.4	90.2	98.0	98.4
9.	48.0	67.9	88.0	94.6	99.0	99.3
10.	59.0	80.0	94.9	97.5	100.0	100.0

Gabriel.

Mittheilungen aus dem Laboratorium von R. Engel (*Bull. soc. chim.* XLIV, 424—427). Sulfoeyanat des Guanidins ist nicht zerfliesslich. 100 Theile Wasser lösen davon bei 0° 73, bei 15° 134.9 Gewichtstheile, beim Siedepunkte ist die Löslichkeit unbegrenzt und der Siedepunkt der Lösung liegt höher als der Schmelzpunkt des Salzes (120°). Wird Wasser von 30° mit dem Salze gesättigt, so fällt die Temperatur auf 4°. — Ein Bleichloridglycolat $C_2H_3O_3PbCl$ wird durch Auflösen frisch gefällten Chlorbleis in glycolsauem Ammon erhalten. Cyanessigsäures Mangan ist ein gut krystallisirendes Salz von der Zusammensetzung $C_2H_2CyO_2Mn + 2H_2O$. — Vorlesungsversuch über die Erzeugung von Ozon durch langsame Oxydation des Phosphors. Um zu zeigen, dass nur bei Atmosphärendruck die Erzeugung des Ozons mittels Phosphor bei einer Temperatur von 6—7° aufhöre, wird ein Phosphorstückchen in zugestöpseltem Glase in einem mit gestossenem Eis gefüllten Gefässe abgekühlt, und wenn die Temperatur hinreichend herabgegangen, das ganze auf den Teller einer Luftpumpe gestellt. Man entfernt den Stöpsel in dem Augenblicke, da man die Glocke aufstülpt, in welcher einige Streifen ozonometrischen Papiers aufgehängt sind. Unter diesen Umständen färbt das Papier sich nicht, noch leuchtet der Phosphor im Dunkeln; beides tritt aber ein, sowie man die Luft unter der Glocke verdünnt.

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber das Oxydationsproduct des aus dem Allyldimethylcarbinol entstehenden Kohlenwasserstoffs $C_{12}H_{20}$ von A. Albitzky und W. Nikolisky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 (1), 435—439). Zur Feststellung der Natur der bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs $C_{12}H_{20}$ aus dem Allyldimethylcarbinol mittelst des Chromsäuregemisches entstehenden syrupartigen Säure (*diese Berichte* XVI, 1223) erwiesen sich als geeignet nur das Calcium- und Baryumsalz. Dieselben wurden durch Einwirken von kohlensauren Salzen auf eine wässrige Lösung der Säure beim Erwärmen als eine erhärtende, spröde Masse erhalten, die unter dem Mikroskop ein krystallinisches Gefüge zeigte, jedoch nicht durch Krystallisiren gereinigt werden konnten. Zu diesem Zwecke wurden sie daher mit Alkohol und mit Aether gewaschen, dann wieder in Wasser gelöst, unter dem Exsiccator stehen gelassen, bei 110° getrocknet und analysirt. Ausserdem wurde durch Sättigen des in Alkohol suspendirten Baryumsalzes der Säure mit Chlorwasserstoff der Aethylester der Säure dargestellt, der sich in Form öliger Tropfen ausschied, die mit Wasser gewaschen, getrocknet und ebenso wie die Salze analysirt wurden. Nach den Resultaten dieser Analysen müsste der Säure die Formel $C_{10}H_{16}O_6$ zukommen. Die Entstehung der Säure aus dem Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ spricht dagegen für die Formel $C_{10}H_{18}O_6$.
Jawein.

Untersuchung der β -Dimethylacrylsäure, die aus der bei der Oxydation des Allyldimethylcarbinols entstehenden β -Dimethyläthylenmilchsäure erhalten wird von D. Ustinow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 (1), 439—448). Die als Ausgangsmaterial dienende β -Dimethyläthylenmilchsäure wurde durch Oxydation des Allyldimethylcarbinols mittelst Kaliumpermanganat dargestellt und dann mit verdünnter Schwefelsäure überdestillirt. Die hierbei infolge von Abspalten von Wasser entstehende Dimethylacrylsäure, $(CH_3)_2C:CH.CO_2H$, wurde durch Ueberführen in ihr Zinksalz gereinigt und aus Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten einer concentrirten Lösung krystallisirt die β -Dimethylacrylsäure in langen Nadeln, bei langsamem Verdunsten einer Lösung dagegen in prismatischen Krystallen. Der Schmelzpunkt der Säure ist $69.5-70^{\circ}$. Von den Salzen der Dimethylacrylsäure sind die Eigenschaften und Darstellung folgender beschrieben: das Natrium- und Calciumsalz, die wasserfrei krystallisiren, das Baryum, Zink, Kupfer und Bleisalz, welche 2—4 Moleküle Krystallisationswasser enthalten. Das Silbersalz, $C_5H_7O_2Ag$, bildet Prismen, die sich wie die Blatttheile eines Farukrauts gruppiren. Das Bromid der Dimethylacrylsäure, $C_5H_7O_2Br_2$, wurde durch all-

mähliches Zugiessen von Brom in eine durch Eis gekühlte Lösung der Säure in Aether erhalten. Nach dem Umkrystallisiren aus Aether schmolzen die Krystalle dieses Bromids bei 105—106° und erstarrten bei 76°.

Jawein.

Ueber die Reaction von Allyljodid mit Aethyljodid und Zink auf den Oxalsäureäthylester von S. Baratajew (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 (1), 498—507). Ein Gemisch von 1 Molekül Oxalsäureester, 1 Molekül Allyljodid und 2 Moleküle Aethyljodid wurde tropfenweise zu feinkörnigem, gut getrocknetem Zink, das sich in einer durch Wasser gekühlten Retorte befand, zugegossen und dann am anderen Tage auf dem Wasserbade 10 Stunden lang am Rückflusskühler erwärmt. Das erhaltene Reactionsproduct wurde mit Wasser zersetzt, zum Auflösen des Zinkoxyds Schwefelsäure zugesetzt und destillirt. Im Destillate wurde das Oel von der wässrigen Schicht abgetrennt und letztere mit Aether ausgeschüttelt. Das durch Aether Ausgezogene wurde mit dem abgeschiedenen Oele vereinigt und der fractionirten Destillation unterworfen, wobei zuletzt 7 Antheile gesammelt wurden. Die zwischen 170—180° und 180—185° übergehenden Antheile enthielten hauptsächlich Diäthyloxalsäure- und Diallyloxalsäureester. Die Antheile 185—190° und 190—195° wurden, da ihre Analyse auf das Vorhandensein eines Gemisches und nicht auf den Allyläthyloxalsäureester hinwies — mit einer alkoholischen Kalilösung verseift und aus den darauf durch Schwefelsäure ausgeschiedenen Säuren die Calcium-, Baryum- und Zinksalze dargestellt. Auf diese Weise wurde festgestellt, dass ein Gemenge der Diäthyl-oxal- und der Diallyloxalsäure, unter Vorwiegen der letzteren, vorlag. Ein Gemenge dieser beiden Säuren wurde auch aus dem bei 182—186° übergehende Antheile erhalten. Als ein Gemisch des Diäthyloxalsäure- und des Diallyloxalsäureäthylesters im molekularen Verhältniss stellte sich auch der zwischen 186—189° aufgesammelte Antheil heraus. Beim Einwirken von Aethyljodid mit Allyljodid und Zink auf den Oxalsäureäthylester bildet sich kein Allyläthyloxalsäureester, sondern nur ein Gemisch des Diäthyloxalsäureesters mit dem Diallyloxalsäureäthylester.

Jawein.

Untersuchung der Methoxydiallylessigsäure von S. Baratajew (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 (1), 507—512). Der durch Einwirken von Natrium und Jodmethyl auf den Diallyloxalsäureäthylester entstehende Methoxydiallylessigsäureester,



bildet eine farblose, ölige, schwach nach Aether riechende Flüssigkeit, die bei 214—216° siedet und in Aether und Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich ist. Durch Verseifen in alkoholischer Lösung wurde der Ester in die Methoxydiallylessigsäure übergeführt, die einen

selbst bei starkem Abkühlen nicht erstarrenden Syrup darstellt, der sich leicht in Alkohol, Aether und Wasser löst. Das methoxydiallyl-essigsäure Baryum, $[(C_3H_5)_2CO \cdot CH_3 \cdot CO_2]_2Ba + 2H_2O$, bildet farblose, zu Bündeln vereinigte Nadeln. Das Calcium-, Zink- und Silbersalz krystallisiren ohne Krystallisationswasser. Das Kupfersalz, enthält 1 Molekül Wasser und dem Bleisalze entspricht die Formel $C_{18}H_{26}O_6Pb + 6\frac{1}{2}H_2O$

Jawein.

Untersuchung des aus dem Tetrabromessigsäureester des Diallylcarbinols durch Einwirken von Silberacetat entstehenden Essigsäureesters von W. Dijew (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 (1), 512—517). Der in der Ueberschrift genannte Ester wurde nach der Methode von Saytzev (*Ann.* 185, 138) dargestellt, nur mit dem Unterschiede, dass das Reactionsproduct ausschliesslich auf dem Oelbade unter gewöhnlichem Druck erwärmt wurde. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Aether gewaschen und letzterer mit dem Filtrate vereinigt. Der Aether und die Essigsäure wurden dann abdestillirt, der Rückstand in Aether gelöst, filtrirt und der Aether wieder abdestillirt. Nach dem Lösen des jetzt erhaltenen Rückstandes in Wasser wurde wieder filtrirt, mit Aether ausgezogen und nachdem letzterer verdunstet, über Schwefelsäure und Kalk im Exsiccator stehen gelassen. Der auf diese Weise erhaltene Essigsäureester wurde analysirt und zur Bestimmung der in ihm enthaltenen Essigsäureradicale mit Aetzbaryt verseift. Dazu wurde eine bestimmte Menge des Esters mit etwas mehr als der theoretischen Menge einer Barytlösung auf einem Oelbade mehrere Tage lang gekocht. Der Ueberschuss des Baryts wurde dann durch Kohlensäure entfernt und im Filtrate das Baryum als Sulfat bestimmt. Da hierbei die Zersetzung nicht vollständig war, so wurde eine andere Portion des Esters mit einer alkoholischen Barytlösung in zugeschmolzenen Röhren erwärmt und dann auf dieselbe Weise das Baryum bestimmt. Ausserdem wurde noch der beim Verseifen entstehende Alkohol durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohre bis auf 145° in den ursprünglichen Ester übergeführt, der dann analysirt und wieder verseift wurde. Aus allen diesen Versuchen wird nun der Schluss gezogen, dass der beim unmittelbaren Einwirken von Silberacetat auf $C_7H_{11}Br_4O(C_2H_3O)$ entstehende Ester drei Essigsäureradicale enthält und folglich der Formel $C_7H_{11}O(OC_2H_3O)_3$ entspricht.

Jawein.

Ueber die Einwirkung von Aethyljodid und Zink auf Butyron (Synthese des Aethylpropylcarbinols) von A. Tscheboturew und A. Saytzev (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 (1), 517—524). Ein Gemisch von 70 g Butyron und 287 g Aethyljodid wurde zu frisch geglühtem feinkörnigen Zink, das sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben befand, gegossen, bei Zimmer-

temperatur über eine Woche lang stehen gelassen und dann auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Zur Zersetzung wurde das entstandene Reactionsproduct in einen grossen Kolben mit Wasser gegossen, in welchen gleichzeitig Eisstückchen hineingeworfen worden. Nach beendeter Zersetzung und nachdem durch Schwefelsäure das Zinkoxyd gelöst worden war, wurde der Inhalt des Kolbens destillirt. Das im Destillate aufschwimmende Oel wurde mit geschmolzener Potasche getrocknet und fractionirt, wobei folgende Fractionen aufgesammelt wurden: bis zu 150° , von $155-165^{\circ}$, von $165-170^{\circ}$ und von $170-180^{\circ}$. Aus der 36 g ausmachenden letzten Fraction wurde nach mehrfach wiederholtem Fractioniren das reine Aethyldipropylcarbinol, $C_2H_5(C_3H_7)COH$, als eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem Geruche erhalten, deren corrigirter Siedepunkt bei 179.5° lag. Die Dampfdichte betrug 4.97 und das specifische Gewicht bei 20° 0.83368. Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid im Rohr bis auf 140° wurde das Aethyldipropylcarbinol in den Essigester übergeführt, der eine farblose, bei $188-192^{\circ}$ siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0.8675 bei 20° darstellte. Bei der Oxydation mit dem Chromsäuregemisch, wobei 8 g des Aethyldipropylcarbinols in ein Gemisch von 33 g $K_2Cr_2O_7$, 47 g H_2SO_4 und 188 g Wasser gebracht und 12-15 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt worden waren, wurden Kohlen-, Essig-, Propion- und Buttersäure erhalten.

Jaweln.

Ueber die Einwirkung von Methyljodid und Zink auf Butyron (Synthese des Methylpropylcarbinols) von A. Gortalow und A. Saytzev (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 (1), 524-529). Diese Synthese gelang auf dieselbe Weise, wie die des Aethyldipropylcarbinols (das vorhergehende Referat), nur mit dem Unterschiede, dass der 70 g Butyron, 262 g Methyljodid und Zink enthaltende Kolben in kaltes Wasser gestellt werden musste und die Reaction schon am fünften Tage beendigt war. Das Methylpropylcarbinol, $CH_3(C_3H_7)_2COH$, ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, die bei 161.5° (corr.) siedet und bei 20° ein specifisches Gewicht von 0.82357 besitzt. In Wasser ist der Alkohol nur wenig löslich, sehr leicht löst er sich aber in gewöhnlichem Alkohol und in Aether. Der entsprechende Essigester, $C_8H_{17}O(C_2H_3O)$, siedet bei $174-176^{\circ}$ und zeigt ein specifisches Gewicht von 0.8554 bei 20° . Bei der Oxydation des Methylpropylcarbinols mit dem Chromsäuregemisch wurden hauptsächlich Essig- und Propionsäure und in geringer Menge Kohlen- und Buttersäure erhalten.

Jaweln.

Ueber die Einwirkung von Aethyljodid und Zink auf das Diäthylketon (Synthese des Triäthylcarbinols) von S. Baratujev und A. Saytzev (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 (1),

529—533). Diese Synthese gelang genau in derselben Weise wie die des Aethyldipropylcarbinols (s. das vorhergehende Referat), indem das bei Zimmertemperatur erhaltene Reactionsproduct aus 40 g Diäthylketon, 220 g Aethyljodid und Zink durch Wasser zersetzt wurde. Das Triäthylcarbinol, $(C_2H_5)_3COH$, ist gleichfalls eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, die einen campherähnlichen Geruch besitzt und zwischen $141-143^\circ$ überdestillirt. Das specifische Gewicht ist 0.83892 bei 20° . Der entsprechende Essigester siedet zwischen $160-163^\circ$. Die Oxydation des Triäthylcarbinols mit dem Chromsäuregemisch ergab folgende Producte: Kohlensäure, Diäthylketon, ein Heptylen, Propion- und Essigsäure.

Jawcin.

Ueber die Einwirkung von Propyljodid und Zink auf Butyron (Bildung des Dipropylcarbinols) von D. Ustinow und A. Saitzew (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 (1), 533—538). Diese Reaction verläuft schon langsamer als die entsprechenden Reactionen mit den niederen Jodüren (s. die vorhergehenden Referate) und daher wurde das Gemenge aus 50 g Butyron, 220 g Propyljodid und Zink nach achttägigem Stehen noch einige Stunden hindurch auf dem Wasserbade erwärmt und dann erst mit Wasser zersetzt. Das Dipropylcarbinol, $(C_3H_7)_2CH.OH$, ist gleichfalls eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, von angenehmem Camphergeruch. Der Siedepunkt liegt bei $154-155^\circ$, das specifische Gewicht beträgt 0.81882 bei 20° . Der Essigester siedet bei $170-172^\circ$, das specifische Gewicht desselben ist 0.8587 bei 20° . Bei der Oxydation des Dipropylcarbinols mit dem Chromsäuregemisch entstehen Propion- und Buttersäure.

Jawcin.

Thermische Untersuchungen über die Glyoxylsäure von de Forcrand (*Compt. rend.* 101, 1495—1498). Um Glyoxylsäuren nach Debus (*Ann.* 100, 1) zu bereiten, soll man das aus Alkohol und Salpetersäure erhaltene Säuregemenge mit Calciumcarbonat in die Kalksalze verwandeln, filtriren und aus dem Filtrat die Glyoxylsäure isoliren. Nach dem Verfasser zieht man vortheilhafter aus dem in kaltem Wasser unlöslichen Producte durch siedendes Wasser glyoxylsauren Kalk aus und gewinnt aus 2 kg Alkohol ca. 100 g Salz. — Die Lösungswärme der freien Säure beträgt — 2.50 Cal. pro 1 Aeq. (92 g) zwischen $10-12^\circ$; die Neutralisationswärme der Lösung (1 Aeq. = 2 L) mit Na_2O resp. NH_3 (1 Aeq. in 2 L) betrug + 13.23 resp. 12.15 Cal., mit CaO (1 Aeq. in 25 L) + 14.02 Cal. $C_2H_4O_4$ (fest) + $NaOH$ (fest) = $C_2H_3NaO_4$ (fest) + H_2O (fest) + 26.76 Cal. $C_2H_4O_4$ (fest) + $CaOH$ (fest) = $C_2H_3CaO_4$ (fest) + H_2O (fest) + 15.57 Cal. Weiterer Zusatz von Natron zum Natriumsalz bewirkt Wärmeentwicklung in Folge der Aldehydnatur der Säure: $C_2H_3NaO_4$

(1 Aeq. = 4 L) + NaOH (1 Aeq. = 2 L) . . . + 2.01 Cal. $C_2H_3NaO_4$
 + NaOH (1 Aeq. = 6 L) + NaOH (1 Aeq. = 2 L) . . . + 0.64 Cal.

Gabriel.

Ueber Oxydation der Sebacinsäure von H. Carotte (*Compt. rend.* 101, 1498—1501). Da über die Oxydationsproducte der Sebacinsäure (Schlieper, Arppe, Carlet, Wirz) widersprechende Angaben vorliegen, hat Verfasser die Oxydation der Säure wiederholt; es ergab sich, dass sowohl mit Permanganat in Säuren wie in neutraler Lösung als auch mit Salpetersäure nahezu ausschliesslich Bernsteinsäure, Adipinsäure und normale Brenzweinsäure (Glutarsäure) erhalten werden.

Gabriel.

Ueber Resacetophenon von Arthur Michael und George M. Palmer (*Americ. Chem. J.* 7, 275—278). Für den von Nencki und Sieber dargestellte und als Dioxyacetophenon beschriebenen Körper $C_6H_5(C_2H_3O)O_2$ (siehe diese Berichte XIV, 677) hat Arthur Michel die Constitution $C_6H_4O_2 \cdot C(OH)CH_3$ vermuthet, weil es nur ein Monoacetylderivat bildet. Angestellte Versuche zeigten jedoch, dass Phenylhydrazin sich mit dem Körper wie mit den Ketonen unter Austritt von Wasser vereinige (zu einer in prismatischen Tafeln krystallisirenden, bei 159° schmelzenden Verbindung). Das Diacetylderivat konnte von den Verfassern auch nicht erhalten werden, dagegen gelang die Darstellung des Hydroxyacetophenons, als 20 g Phenol, 30 g Eisessig und 30 g Chlorzink eine Stunde lang bis nahe zum Siedepunkt erhitzt und das Product in Wasser gegossen wurde. Sobald das überschüssige Phenol abdestillirt war, schieden sich lange prismatische Nadeln aus, die nach Umkrystallisiren aus heisser Salzsäure bei 108° schmelzen und gemäss der Formel $C_6H_4(OH)CO \cdot CH_3$ zusammengesetzt sind.

Schertel.

Ueber die inactive Asparaginsäure von Arthur Michael und John F. Wing (*Americ. Chem. Journ.* 7, 278—281). Natürlich vorkommende Asparaginsäure in verdünnter salzsaurer Lösung wurde in verschlossenen Röhren einige Stunden auf $170-180^\circ$ erhitzt und dadurch vollkommen in die inactive Säure verwandelt. Dieselbe ist in allen Eigenschaften identisch mit der nach Dessaigne's Methode aus apfelsaurem Ammon dargestellten Säure. — Wurde apfelsaures Anilin in einer Retorte auf $230-250^\circ$ erhitzt, so sublimirten lange gelbe Nadeln von $C_2H_2 \begin{matrix} \text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ \text{CONHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, welche bei 87.5° schmelzen und durch fortgesetztes Kochen mit Wasser in Fumarsäure und Anilin zerfallen.

Schertel.

Ueber die gechlorten Aethylbenzole von Istrati (*Ann. Chim. Phys.* [6] 475—5; siehe diese Berichte XVIII, Ref. 703). Dichloräthylbenzole. Den Ausgangspunkt zur Darstellung dieser Ver-

bindungen bildete das bei 53° schmelzende und bei 173° siedende Paradichlorbenzol. Dasselbe nimmt das Aethylen leichter auf als das Monochlorbenzol und verflüssigt sich dabei. Das Reactionsproduct, ein Gemenge in verschiedenem Grade äthylirter Verbindungen, muss durch eine Reihe von fractionirten Destillationen zerlegt werden. Aethylparadichlorbenzol, $C_6H_3Cl_2 \cdot C_2H_5$, ist eine farblose angenehm riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.239, welche bei 213.5° siedet. Durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird eine Dichlorbenzoësäure erhalten, welche bei $250-256^{\circ}$ schmilzt und bei 238° erstarrt, in kleinen Nadeln sublimirt und nach den Eigenschaften der Salze und dem Schmelzpunkte mit der von Beilstein und Kuhlberg durch Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Metachlorbenzoësäure erhaltenen Säure (deren Schmelzpunkt jedoch bei 148° liegt, siehe *diese Berichte* IV, 560 d. Ref.) identisch sein soll. — Diäthylparadichlorbenzol, $C_6H_2Cl_2 \cdot (C_2H_5)_2$. Die farblose Flüssigkeit, welche nach dem Verfasser alle drei möglichen Isomeren enthielt, hatte den Siedepunkt bei $246-248^{\circ}$ und das spec. Gew. 1.179. — Triäthylparadichlorbenzol, $C_6HCl_2(C_2H_5)_3$, siedet zwischen $273-276^{\circ}$ und besitzt das spec. Gew. 1.131. Das Nitrosubstitutionsproduct derselben schmilzt bei 20° und siedet unter theilweiser Zersetzung zwischen $310-315^{\circ}$. Auch die Sulfonsäure $C_6Cl_2(C_2H_5)_3SO_3H$ wurden dargestellt. Das Tetraäthylparadichlorbenzol ist eine gelbliche ölige Flüssigkeit die bei 0° noch nicht erstarrt und bei 296° übergeht und das spec. Gew. 1.129 bei 0° besitzt. — Trichloräthylbenzole. Zur Darstellung derselben wurde das bei 210° siedende Trichlorbenzol gewählt, in welchem das Chlor die Stellungen 1. 2. 4. inne hat. Trichloräthylbenzol. Das Gemenge der drei möglichen Isomeren vom spec. Gew. 1.389 geht zwischen $243-252^{\circ}$ über; es bleibt bei 0° flüssig. — Diäthyltrichlorbenzol. Die wenigstens zwei Isomere enthaltende ölige Flüssigkeit siedet zwischen 268° und 276° und besitzt das spec. Gew. 1.305. — Triäthyltrichlorbenzol siedet zwischen $290-300^{\circ}$, sein spec. Gew. ist 1.240. — Ueber 300° geht ein noch nicht untersuchter, weniger gechlorter Körper über. — Tetrachloräthylbenzole. Zur Darstellung derselben wurde von dem bei 35° schmelzenden und bei 243° siedenden Tetrachlorbenzol ausgegangen, in welchen das Chlor die Stellung 1, 3. 4. 5 einnimmt. — Aethyltetrachlorbenzol ist bei -7° noch flüssig und siedet bei 270 bis 275° ; es ist schwach gelb gefärbt und hat das spec. Gew. 1.543. — Als das Mononitrotetrachlorbenzol (siehe *diese Berichte* XVIII, Ref.) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Aethylen behandelt wurde, bildete sich Aethylnitrochlorbenzol, ein Körper von gallertartigem Aussehen, welcher bei $24-25^{\circ}$ schmilzt, und Diäthyltetrachlorbenzol,

welches somit durch Substitution der Nitrogruppe durch Aethyl entstanden ist. — Diäthyltetrachlorbenzol krystallisirt aus einer warmen Mischung von Alkohol und Benzol in prismatischen zu Büscheln vereinigten Prismen, welche bei 15° schmelzen, der Siedepunkt liegt anscheinend bei 290°, das specifische Gewicht beträgt 1.431 bei 15°. — Pentachloräthylbenzol. Die Vereinigung des Pentachlorbenzols sowie auch des Tetrachlorbenzols mit Aethylen geht nur schwierig vor sich, weil wegen der grossen Flüchtigkeit dieser beiden Chlorbenzole hohe Temperaturen nicht angewendet werden können. Das Pentachloräthylbenzol geht bei 295—300° über, erstarrt nur langsam zu einem ambrafarbigem, harzigen Körper, welcher nach 24 Stunden milchweiss und krystallisch wird und bei 85° schmilzt. Das specifische Gewicht ist 1.7205 bei 19°. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde ein in Ammoniak löslicher Körper erhalten, welcher beim Versetzen mit Salzsäure unter heftiger Kohlensäureentwicklung in Pentachlorbenzol verwandelt wurde. Entsprechende Umwandlung erfährt nach Reinecke (*Zeitschr. f. Chem.* [2] V, 109) die Pentabrombenzoösäure.

Schertel.

Ueber die Benzoylmesitylsäuren von E. Louise (*Bull. soc. chim.* XLIV, 418—424). Wird Benzoylmesitylen (siehe *diese Berichte* XVI, 966) mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt und das Reactionsproduct nach Entfernung der chromhaltigen Lauge mit Kalilauge gekocht, so fällt aus dieser alkalischen Lösung durch Schwefelsäure ein weiches, weisses Harz, welches aus Benzoösäure, den Benzoylvitinsäuren und hauptsächlich Benzoylmesitylsäuren besteht. Zur Gewinnung der letzteren wird das Product mit Wasser gekocht und Magnesiumhydrocarbonat in kleinen Mengen zugesetzt, bis das Harz verschwunden ist. Aus der heiss filtrirten Lösung scheiden sich weisse, glänzende Blättchen des Magnesiumsalzes der α -Benzoylmesitylsäure aus. Die concentrirte Mutterlauge giebt nach Zusatz von Schwefelsäure ein weiches, zur spröden Masse erstarrendes Harz, welches man fein gepulvert mit heissem Wasser wäscht, bis die Benzoösäure völlig ausgezogen ist und nach dem Trocknen mit siedendem Benzol behandelt, aus welchem die β -Benzoylmesitylsäure in feinen, weissen Nadeln krystallisirt. — α -Benzoylmesitylsäure $C_{16}H_{11}O_3$ ist unlöslich in kaltem Wasser, — aus welchem sie schön krystallisirt — löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, schmilzt bei 160° und liefert wohl krystallisirende Salze. Das Magnesiumsalz bildet perlmutterglänzende Schuppen mit 6 Molekülen Wasser. β -Benzoylmesitylsäure ist gleichfalls unlöslich in kaltem Wasser, krystallisirt aus Aceton, Chloroformäther und Benzol und schmilzt bei 185°. Das durch Doppelzersetzung erhaltene Silbersalz $C_{16}H_{11}O_3Ag$ scheidet sich aus warmen Lösungen als krystallinisches Pulver ab.

Mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt, verwandelt die Säure sich in einen gelben, aus einer Mischung von Chloroform und Aceton in nadelförmigen Prismen krystallisierenden Körper, welcher mit Zinkstaub und Kalilauge eine charakteristische, rothe Färbung giebt und das nicht symmetrische Dimethylanthrachinon ist: $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{matrix} > C_6H_2(CH_3)_2$, identisch mit dem früher (*diese Berichte* XVII, 620) beschriebenen. Sonach gehört die (β)-Säure der Orthoreihe an. Schreibl.

Zur Kenntniss der Isatosäure von E. v. Meyer und Th. Bellmann (*Journ. pr. Chem.* 33, 18—31). Die jetzt für vollkommen identisch mit Anthranilcarbonsäure erklärte Isatosäure (*diese Berichte* XVIII, Ref. 274) wird von Hydroxylaminlösung bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in *o*-Amidobenzhydroxamsäure, $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot CO \cdot NH(OH)$, verwandelt. Dieselbe krystallisirt aus lauwarmem Wasser in Blättchen, Schmp. 82°, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform; in feuchter Luft zersetzlich. Alkoholische Phenylhydrazinlösung verwandelt die Isatosäure bei etwa 70° in *o*-Amidobenzoylhydrazin, $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot CO \cdot C_6H_7N_2$, Nadeln, Schmp. 170°, löslich in Alkohol, wenig in Chloroform, sehr schwer in Aether. Bei dem Versuch, Salze oder Aether der Isatosäure darzustellen, entstehen immer nur Salze oder Aether der Anthranilsäure. Anthranilsaures *o*-Oxyphenyl, durch Erhitzen von Isatosäure mit Brenzcatechin auf 140° dargestellt, krystallisirt aus Wasser in Nadeln, Schmp. 136°. Beim Erhitzen von Isatosäure mit wasserfreier Ameisensäure am Rückflusskühler entstehen zwei Körper, die in Aether lösliche Formylanthranilsäure, Schmp. 168°, und eine in Aether, Benzol, Chloroform und Wasser unlösliche Verbindung $C_{31}H_{26}N_4O_6$. Letztere krystallisirt aus heissem Alkohol in Rhomboëdern, Schmp. 280°, aus heisser concentrirter Salzsäure mit zwei Molekülen Salzsäure in Prismen. Die aus Isatosäure und Chlorphosphor dargestellten Chloride werden von Aethyl- und Methylalkohol in krystallisirte Verbindungen von unbekannter Structur übergeführt. Chlorkalk verwandelt die Isatosäure in Gegenwart von Chloroform in eine isomere Verbindung: Nadeln, Schmp. 240°, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform. Acetylsatin wird durch Chromsäure und Eisessig zu Acetylanthranilsäure oxydirt und ist demnach dem Isatin nicht analog constituirte. Schreibl.

Ueber die Halogenderivate der Isatosäure von R. Dorsch (*Journ. pr. Chem.* 33, 32—57). In Eisessig suspendirte Isatosäure wird bei zweistündigem Erwärmen mit dem doppelten Gewicht Brom auf dem Wasserbad zu Monobromisatosäure. Bei Anwendung von mehr Brom und Erhitzen im offenen Gefäss oder im Rohr entstehen Di- Tri- und Tetrabromanthranilsäure. Die Monobrom-

isatosäure krystallisirt in Blättchen, Schmp. 270—275°, ziemlich löslich in Aceton, schwer in Alkohol und Eisessig, nicht in Wasser, Chloroform, Aether, Benzol. Heisse concentrirte Salzsäure verwandelt sie in *p*- oder *m*-Bromanthranilsäure, heisses wässriges Ammoniak in das bei 177° schmelzende Amid dieser Säure. Behandelt man in Eisessig suspendirte Nitroisatosäure mit überschüssigem Brom auf dem Wasserbad, so entsteht Bromnitroanthranilsäure, Schmp. 272°, löslich in heissem Wasser, wenig in kaltem, leicht in Aceton, Eisessig, Alkohol und Aether, nicht in Chloroform und Benzol. Wird die essigsäure Mutterlauge mit noch etwas Brom zur Trockniss verdampft und der Rückstand in Aceton gelöst, so setzen sich nach einiger Zeit zu langen Nadeln aneinandergereihte Blättchen von Dibromnitroanthranilsäure, Schmp. 205°, ab; die Mutterlaugen enthalten die in Nadeln krystallisirende Tribromnitroanthranilsäure, Schmp. 196°. Gebromte Isatosäuren entstehen ferner, wenn gebromte Isatine mit Chromsäure und Eisessig (*diese Berichte* XVIII, Ref. 272) oxydirt werden. Die auf diese Weise dargestellte Dibromisatosäure, Schmp. 255°, ist ziemlich löslich in Eisessig und Aceton, schwer in Alkohol, Chloroform, Benzol, sehr schwer in Aether, unlöslich in Wasser. Concentrirte Salzsäure verwandelt sie in *p-m*-Dibromanthranilsäure, wässriges Ammoniak bei längerem Erhitzen auf 100° in das bei 196° schmelzende Dibromanthranilsäureamid. — Monochlorisatosäure bildet sich sowohl wenn Isatosäure, in siedendem Chloroform suspendirt, im Sonnenlicht mit Chlor behandelt wird, als auch durch Oxydation von Chlorisatin. Aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton umkrystallisirt erscheint sie in reetangulären Blättchen, Schmp. 265—268°, schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Benzol, Chloroform, Aether und Wasser. Concentrirte Salzsäure verwandelt sie in Chloranthranilsäure, Schmp. 204°, Ammoniak in deren Amid, Schmp. 172°. — Die durch Oxydation von Dichlorisatin dargestellte Dichlorisatosäure bildet rhombische Prismen, Schmp. 254—256°. Sie wird von Salzsäure in Dichloranthranilsäure, Schmp. 222°, von Ammoniak in deren Amid, Schmp. 284°, übergeführt. Nitrobromisatin, durch Behandlung von Bromisatin mit concentrirter Schwefelsäure und Salpeter dargestellt, bildet mikroskopisch sichtbare Krystalle, Schmp. 237°, leicht löslich in Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform, kaum in Aether und Wasser; löslich in kalter Natronlauge mit dunkelrother Farbe, die bald heller wird unter Abscheidung eines gelben Niederschlags. Schotten

Ueber *p*-Methylisatosäure und einige Abkömmlinge des *p*-Methylisatins von Panaotovic (*Journ. pr. Chem.* 33, 57—75). Die durch Oxydation von *p*-Methylisatin (*diese Berichte* XVI, 367) mittelst

Chromsäure und Eisessig (*diese Berichte* XVIII, Ref. 272) dargestellte *p*-Methylisatosäure krystallisirt aus Aceton in rhombischen Säulen, zersetzt sich bei 245°, schmilzt aber erst über 300° unter Abspaltung von Kohlensäure; sie ist schwer löslich in kaltem und warmem Wasser, leichter in warmem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Gegen warme verdünnte Mineralsäuren ist sie beständig. Von kalter Salpetersäure, spec. Gewicht 1.48, wird sie in Nitromethylisatosäure verwandelt, welche aus Benzol in gelben rhombischen Tafeln krystallisirt, Schmp. 175°, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform. Zink und Salzsäure reduciren sie zu Diamidotoluylsäure. Wird Methylisatosäure mit dem fünffachen Gewicht Salzsäure, spec. Gewicht 1.2, am Rückflusskühler erhitzt, so fallen beim Erkalten rothe Nadeln oder rhombische Prismen von salzsaurer Methylanthranilsäure, Schmp. 207°; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die aus der ammoniakalischen Lösung durch Essigsäure gefällte *p*-Methylanthranilsäure oder α -Amido-*m*-toluylsäure, Schmp. 172°, ist identisch mit der ebensobenannten Säure von Jacobsen (*diese Berichte* XIV, 2354); von salpetriger Säure wird sie aber nicht in *o*-Homo-, sondern in *p*-Homosalicylsäure, Schmp. 151°, verwandelt. Das mit wässrigem Ammoniak dargestellte Methylanthranilsäureamid, krystallisirt aus Chloroform in monoklinen Prismen, Schmp. 178°; das Methylanthranilanilid aus Alkohol in rhombischen Tafeln, Schmp. 240°; das durch Einwirkung von Phenylhydrazin dargestellte Methylanthranilamidoanilid aus Alkohol oder Chloroform in rhombischen Prismen, Schmp. 198°. Absoluter Methylalkohol verwandelt die Methylisatosäure bei 180° im Rohr in den Methylanthranilsäuremethylester, der aus Wasser in rhombischen Prismen, Schmp. 62°, krystallisirt, Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler in Acetylmethylisatin (*diese Berichte* XVIII, 197). Aus letzterem wird durch alkoholisches Ammoniak bei gelindem Erwärmen Acetylmethylisatinamid, $C_{11}H_{12}O_3N_3$, welches aus warmem Alkohol in rhombischen Prismen, Schmp. 141°, krystallisirt. Mit Phenylhydrazin vereinigt sich *p*-Methylisatin leicht unter Wasseraustritt zu Phenylhydrazin-*p*-Methylisatin. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, sublimirt bei 240° und schmilzt erst über 300° unter Gasentwicklung. Auf Acetylmethylisatin wirkt Phenylhydrazin unter Bildung einer krystallisirten, bei 255° schmelzenden Verbindung, auf Acetylisatin unter Bildung einer bei 115° schmelzenden Verbindung, welche beide noch näher untersucht werden sollen. *Schotten.*

Ueber polymeres Trichloracetonitril von A. Weddige (*Journ. pr. Chem.* 33, 76—90). Die Ausbeute an polymerem Trichloracetonitril bei der Darstellung aus Cyankohlensäureäther und Phosphorpentachlorid (*diese Berichte* XVI, 2504) beträgt nur 4—8 pCt.; dagegen

polymerisirt sich Trichloracetonitril vollständig, wenn es mit trockner Salzsäure gesättigt in zugeschmolzenen Röhren während der Sommermonate an einem dem directen Sonnenlicht zugänglichen Ort aufbewahrt wird (*diese Berichte* XVIII, Ref. 217). Das polymere Trichloracetonitril, welches im reinen Zustand bei 96° schmilzt, lässt sich, ohne Veränderung zu erleiden, mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure im Rohr auf 170° erhitzen; von kochender wässriger und schon von kalter alkoholischer Kalilauge wird es in Chloroform und cyansaures Kali gespalten. Wird es in alkoholischem Ammoniak gelöst zur Trockniss verdampft und der Rückstand mit warmem Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, so fällt Amidodiperchlor-methylcyanidin, $C_3N_3(CCl_3)_2NH_2$, in farblosen, flachen Prismen, Schmp. 165–166°; leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, wenig in Wasser. Durch 5–6stündiges Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 105–110° wird das *p*-Trichloracetonitril in Diamidodiperchlor-methylcyanidin, $C_3N_3 \cdot CCl_3(NH_2)_2$, verwandelt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol bald mit, bald ohne Krystallalkohol, und zwar im ersteren Fall in langen, glänzenden, doppelten Pyramiden, die an der Luft den Alkohol verlieren, ohne Alkohol in kurzen, sechsseitigen Prismen. Es schmilzt bei 235–236°, löst sich leicht in heissem, schwer in kaltem Alkohol, krystallisirt aus heissem Wasser beim Erkalten in Nadeln. Es verbindet sich mit 1 Molekül Salzsäure und 2 Molekülen Wasser zu glänzenden Blättern. Bei 100° entweicht mit dem Wasser die Salzsäure; beim Kochen mit Wasser giebt das Salz ebenfalls die Säure ab. Ein Platinsalz krystallisirt in grossen, orangegelben Prismen. Nitrat und Sulfat krystallisiren ebenfalls. Wird die wässrige Lösung des salzsauren Diamids mit überschüssigem, wässrigem Ammoniak versetzt oder wird das *p*-Trichloracetonitril mit wässrigem Ammoniak 6–8 Stunden auf 120° erhitzt, so entsteht zweifach amidirte Cyanursäure, $C_3N_3(NH_2)_2OH$, als Krystallpulver oder in Form kleiner Nadeln; unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether; löslich in Säuren und Alkalien, nicht in Ammoniak. Das Platinsalz, $C_3N_3H_5OPtCl_6H_2$, bildet lange gelbe, wasserfreie Prismen. — Methylamidodiperchlorcyanidin, $C_3N_3(CCl_3)_2NHCH_3$, bildet kleine, bei 116° schmelzende Krystalle, leicht löslich in Alkohol und Benzol. Das Dimethyldiamid, Schmp. 206–207°, verbindet sich mit Säuren zu krystallisirten Salzen. Monomethyldiamid, Schmp. 154°, entsteht durch Erhitzen von Monamid mit alkoholischem Methylamin oder von Methylmonamid mit alkoholischem Ammoniak auf 110°; es löst sich in Alkohol und Benzol. Wird *p*-Trichloracetonitril mehrere Stunden mit wässrigem Methylamin auf 120° erhitzt, so entsteht zweifach methylamidirte Cyanursäure, $C_3N_3(NHCH_3)_2OH$, identisch mit der von A. W. Hofmann (*diese Berichte* XVIII, 2770) beschriebenen.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Anhydride organischer Säuren, vorläufige Mittheilung von B. Hötte (*Journ. pr. Chem.* 33, 99). Durch Erhitzen gleicher Moleküle Phenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid, resp. Bernsteinsäureanhydrid entstehen unter Wasserabspaltung Phtalylphenylhydrazin, resp. Succinylphenylhydrazin. Lässt man aber auf 1 Molekül Phtalsäureanhydrid 2 Moleküle Phenylhydrazin wirken, so spaltet sich Wasser und Ammoniak ab. Die neuen Körper sind alle drei gut krystallisirt. Schotten.

Chinolinderivate aus Isatinsäure, vorläufige Mittheilung von W. Pfitzinger (*Journ. pr. Chem.* 33, 100). Aceton verbindet sich in alkalischer Lösung mit Isatinsäure unter Austritt von 2 Molekülen Wasser zu einer, wahrscheinlich mit der von Böttinger (*diese Berichte* XVI, 1924 und 2357) aus Anilin und Brenztraubensäure dargestellten Anilavitoninsäure identischen Säure. Die Reaction soll auch auf substituirt Isatinsäuren, sowie homologe Ketone, Ketonsäuren und Aldehyde ausgedehnt werden. Schotten.

Physiologische Chemie.

Die Entfernung von Mikroorganismen aus dem Wasser von Percy F. Frankland (*Chem. News* 52, 27—29 und 40—42).

Physiologische Untersuchung des Acetophenons von A. Mairet und Combemale (*Compt rend.* 101, 1506—1507). Die Resultate der Verfasser stimmen vielfach mit denen von Dujardin-Beaumetz und Bardet (*diese Berichte* XVIII, Heft 18) überein, zeigen aber andererseits, dass fortgesetzter Gebrauch des Ketons bei Thieren Verminderung des Körpergewichtes und des Hämoglobins verursacht. Gabriel.

Zur Kenntniss des Pferdeharns von E. Salkowski (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 241—245). Salkowski untersuchte den während 48 Stunden gesammelten Harn eines Wallachs, welcher täglich 2 kg Hafer, 2 kg Heu und 1 kg Weizenkleie neben Häckselstroh erhielt. Der neutral reagirende Harn hatte ein specifisches Gewicht von 1.046 und enthielt Krystalle von Calciumoxalat.

Ausscheidung in Gramm.

	Für 100 cem Harn	24 stündige Menge
Trockenrückstand	12.08	248.244
Wasser	87.92	1806.756
Organische Substanzen	9.638	198.061
Unorganische »	2.442	50.183
Gesamt-Stickstoff	3.092	65.34
Ammoniak	0.0176	0.357
Hippursäure ¹⁾	0.759	15.597
Phenol	0.119	2.445
Gesamt-Schwefelsäure (SO ₃)	0.472	10.299
Gesamt-Phosphorsäure (P ₂ O ₅)	0.0107	0.2190
Kalk (CaO)	0.278	5.713
Chlor	0.8006	16.452
Schwefel als Schwefelsäure	0.1892	4.068
Gesamt-Schwefel	0.2509	5.336

Der Stickstoff des Ammoniaks, welches nach Schlösing bestimmt wurde, verhielt sich zum Gesamtstickstoff wie 1:214, während im Menschenharn bei gemischter Kost das Verhältniss 1:24 ist. Der nicht oder unvollständig oxydirte Schwefel verhielt sich zu dem Schwefel der Gesamt-Schwefelsäure wie 1:3.2 (bei Kaninchen fand Verfasser dieses Verhältniss = 1:4, bei Menschen = ca. 1:6). Der Kalk verhielt sich zum Stickstoff wie 1:11.4 (beim Menschen ungefähr 1:40), fand sich also sehr reichlich vor, während die Menge der Phosphorsäure, welche beim Menschen stets den Kalkgehalt überwiegt, hier sehr gering gefunden wurde. Harnsäure war nur in Spuren zugegen. Mit ammoniakalischer Silberlösung und Natronlauge erhitzt schied der Harn einen Silberspiegel ab.

Berter.

Ueber die Wirkung des Traubenzuckers auf den Blutdruck und auf die Harnabsonderung von P. Albertoni (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1885, 117—118). Verfasser hat vor Leo von Brasol (*Arch. f. Anatomie u. Physiologie, Physiol. Abth.* 1884, 211) in *Giorn. della R. Accad. di med. di Torino* 29, 178 (1881) mitgetheilt, dass Traubenzucker den Blutdruck steigert. Nach Zufuhr von Chloral oder Morphinum bleibt diese Wirkung aus.

Berter.

Zur biologischen Verwerthung des Methylenblaus von P. Ehrlich (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1885, 113—117). Abweichend von Dreser (*diese Berichte* XVIII, 645) fand Verfasser das

¹⁾ Resp. Phenacetursäure als Hippursäure berechnet.

Verhalten des Methylenblaus im Kaninchenorganismus analog dem in früheren Publicationen geschilderten des Alizarinblaus und des Indophenols. Nach intravenöser Injection des Chlorhydrats der Methylenblaubasis zeigt die Mehrzahl der Organe, darunter auch die Niere, in ihrer Rindenschicht mehr oder weniger intensive Blaufärbung, auch in Blut und Lymphe findet sich Methylenblau. Dagegen erscheinen Leber, Lunge und einzelne andere Organe normal gefärbt, bläuen sich aber an der Luft rasch, ebenso wie auch alle durch postmortale Reaction wieder entbläuten Organtheile. Es findet sich demnach hier keine schwer oxydirbare Verbindung (Dreser), sondern ein leicht oxydirbarer Leukokörper, welcher neben unreducirtem Methylenblau auch in den Harn übergeht.

Herter.

Ueber die Inhalationen von defibrinirtem Blute von S. Fubini (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1885, 145—146). Durch einen Zerstäubungsapparat in die Luftwege gebrachtes defibrinirtes Blut wird schnell in denselben resorbirt.

Herter.

Ueber den wirksamen Bestandtheil der Senneblätter von Rolph Stockmann (*Arch. f. experim. Pathol.* 19, 117—126). Die Cathartinsäure der Senneblätter ist nach Verfasser frei von Stickstoff und Schwefel; der abweichende Befund von Kubly (*Ueber das wirksame Princip und einige andere Bestandtheile der Senneblätter*, Dorpat 1865) wird von demselben durch Unreinheit des Kubly'schen Präparates erklärt. Verfasser gewann seine Substanz aus den Folia sennae spiritu extracta des Handels, welche mit verdünnter Schwefelsäure angefeuchtet und erst mit kaltem, dann mit warmem Alkohol extrahirt wurden. Die Alkoholextracte wurden mit reichlichen Mengen warm gesättigter Lösung von Baryumhydrat ausgefällt, der erhaltene flockige Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen, dann in Wasser suspendirt, mit Kohlensäure behandelt. Der zurückbleibende Niederschlag¹⁾ lieferte nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure eine dunkelgelbe Lösung, welche abfiltrirt, mit Aether ausgeschüttelt, dann mit Bleioxyd bei gelinder Wärme schwach alkalisirt und nach dem Filtriren mit so viel Alkoholäther versetzt wurde, dass ein ansehnlicher Niederschlag entstand. Die abfiltrirte Lösung wurde nun mit einer größeren Menge Alkoholäther ausgefällt, das (nicht vollständig) gefällte cathartinsäure Blei mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. In ähnlicher Weise wurde das Barytsalz erhalten, welches wie das Bleisalz amorph ist; jenes ist gelbroth, dieses graugelb gefärbt. Die neutralen Salze werden durch Wasser in saure und basische Salze gespalten, erstere leicht, letztere

¹⁾ Auch die Lösung enthält einen Theil der Cathartinsäure, durch Bleiessig fällbar.

schwer oder nicht löslich. Die Cathartinsäure zersetzt sich beim Erwärmen der Lösungen; beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren liefert sie gelbbraune Flocken, Kubly's Cathartogensäure enthaltend; in Lösung geht dabei eine Fehling'sche Lösung reducirende Zuckerart, welche nicht gährungsfähig ist. Das gefärbt schwer lösliche Spaltungsproduct, in Natriumcarbonat gelöst und durch Salzsäure wieder gefällt, stellt sich als ein Gemenge verschiedener Körper dar: Aether extrahirt daraus eine gelbe, in Alkalien leicht mit rother Farbe lösliche Substanz, welche Verfasser für ein Anthracenderivat hält. Die Cathartinsäure würde sich demnach den Farbstoffglycosiden anschliessen, welche sich im Rhabarber und in der Faulbaumrinde finden. Sie wirkt vom Magen aus stark drastisch (der Urin giebt mit Kalilauge Rothfärbung); subcutan und intravenös injicirt wurde sie vom Verfasser unwirksam gefunden. — Aus käuflichen Chrysarobin erhielt Verfasser eine hellgelb gefärbte Substanz, und zwar durch Waschen des ätherlöslichen Antheils mit sehr verdünnter Kalilösung und Umkrystallisiren aus einem heissen Gemisch von Alkohol und Chloroform. Sie geht beim Durchleiten von Luft durch eine Lösung in starker Kalilauge nicht in Chrysophansäure über. Wird diese Substanz oder das Chrysarobin mit Fehling'scher Lösung gekocht, die Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt und mit Aether geschüttelt, so nimmt dieser einen in seinen optischen Eigenschaften dem Chlorophyll ähnlichen Farbstoff auf.

Herter.

Ueber die Bestimmung des Kuhcaseïns durch Fällung mit Schwefelsäure von Joh. Frenzel und Th. Weyl (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 246—252). Verfasser prüften das von Weyl für technische Zwecke vorgeschlagene Verfahren, das sie folgendermaassen ausführten. 20 ccm Milch werden mit 60 ccm Wasser gemischt und unter Umrühren 30 ccm 1 pro Mille Schwefelsäure (1 ccm concentrirter Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1.84 auf 1 L Wasser) zugefügt; nach einigen Stunden Stehens im kalten Raum wird der entstandene Niederschlag auf dem Filter gesammelt, mit Wasser, mit 90 proc. Spiritus, mit Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen, bei 110° getrocknet, gewogen und verascht. Dieses Verfahren, welches vor dem Hoppe-Seyler'schen den Vorzug einiger Zeitersparniss hat, liefert, wie Controlanalysen der Verfasser zeigten, um etwa 2 pCt. niedrigere Werthe als jenes. Ueberschüssiger Zusatz von Schwefelsäure wirkt der vollständigen Ausfällung entgegen.

Herter.

Bericht über Patente

von Arnold Reissert.

Christian Rudolph in Wiesbaden. Verfahren zur Darstellung von Paratoluidin aus Paranitrobenzylchlorid. (D. P. 34234 vom 5. April 1885.) Wird das Paranitrobenzylchlorid der Einwirkung von Reductionsmitteln, wie Zink (Zinn oder Eisen) und Salzsäure, unterworfen, so entsteht als Endproduct Paratoluidin.

Die Reduction des Paranitrobenzylchlorids kann in alkoholischer Lösung oder auch ohne Anwendung eines Lösungsmittels für das Chlorid ausgeführt werden. In letzterem Falle muss das Chlorid sehr fein vertheilt sein und durch kräftiges Rühren mit dem zugesetzten Metall innig vermischt werden.

G. Langbein in Leipzig. Desinfections-Verfahren für Flüssigkeiten und poröse Körper mittelst salpetriger Säure. (D. P. 34313 vom 2. April 1885.) Die salpetrige Säure wird dargestellt durch Vermischung der Lösung von salpetrigsaurem Natron mit verdünnter Schwefelsäure. Die salpetrige Säure tödtet die in den zu desinficirenden Körpern enthaltenen Organismen und oxydirt die organischen Stoffe. Mittelst dieses Verfahrens können vollständig desinficirte Abfall-, Kanalwässer u. s. w. mit hohem Gehalt an Stickstoff in direct assimilirbarer Form, nämlich an salpetersaurem Ammoniak bzw. salpetersaurem Natron, also von hohem Düngerwerthe erzielt werden, ohne dass dabei Sinkstoffe sich bilden, welche lästige Verstopfungen der Kanäle oder Wasserläufe hervorrufen.

Carl Heinrich Knoop in Dresden. Pressglasformen aus einer Legirung von Eisen mit Nickel oder Kobalt. (D. P. 34137 vom 31. Mai 1885.) Das Kobalt oder Nickel wird mit dem Eisen gleichzeitig geschmolzen, oder es können die beiden Materialien getrennt geschmolzen und dann zusammen gemischt werden. Der Zusatz von Nickel zum Eisen richtet sich nach der Qualität des letzteren. Es kann der Zusatz 10 bis 25 pCt. des Eisengewichtes betragen. Man erhält so ein für die Herstellung von Pressglasformen geeignetes Material, welches vollkommen homogen ist und sich mit Leichtigkeit bearbeiten lässt.

Carl Schmidt in Nieder-Schönhausen. Buntfeuermasse. (D. P. 34020 vom 13. Mai 1885.) Eine Mischung von 100 Theilen flüssigem Collodium, 1 bis 10 Theilen Magnesiumstaub und 3 Theilen chlorsaurem Baryum oder chlorsaurem Strontium wird auf glatte Flächen gegossen. Die nach dem Verdunsten des Aethers verblei-

benden dünnen Blättchen werden entweder direct als Leuchtkörper verwendet oder gemahlen. Das hierdurch erhaltene Pulver wird in Formen gepresst und für bengalische Flammen und Leuchtkugeln benutzt.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von gelben bis orangeröthen Farbstoffen durch Condensation von Hydrazinen mit Dioxyweinsäure. (D. P. 34294 vom 18. Juni 1885.) Lässt man Dioxyweinsäure (Carboxytronsäure) auf Hydrazin einwirken, so verläuft die Reaction in zwei von einander trennbaren Stadien. In dem ersten derselben condensiren sich gleiche Moleküle der Dioxyweinsäure und des Hydrazins unter Bildung von Condensationsproducten von wenig ausgesprochenem Farbstoffcharakter. In dem zweiten Stadium vollzieht sich die Vereinigung dieser Condensationsproducte mit einem ferneren Molekül derselben oder einer anderen Hydrazinverbindung zu Farbstoffen. Durch Anwendung des Phenylhydrazins und seiner *p*-Sulfosäure erhält man rein gelbe, mit Naphtylhydrazinen, sowie mit den Sulfosäuren derselben orange bis orangeröthe Farbstoffe. Toly- und Xylhydrazine und deren Sulfosäuren geben gelbe Farbstoffe.

Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Einwirkung der Diazoverbindung des Thioparatoluidins auf Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren. (D. P. 34299 vom 25. Juni 1885.) Zur Darstellung des Thioparatoluidins wird Paratoluidin nach der von Merz und Weith (diese Berichte IV, 393) gegebenen Vorschrift behandelt. Das salzsaure Thioparatoluidin geht mit salpetriger Säure in eine Diazoverbindung über, die sich in Wasser leicht löst und beim Vermischen mit alkalischen Lösungen von Naphtol- bzw. Naphtylaminsulfosäuren rothe Tetrazofarbstoffe bildet.

Die Farbstoffe aus den Naphtolsulfosäuren sind ponceau bis blau-roth, die mit Naphtylaminsulfosäuren dargestellten gelb- bis braunroth.

Die mit *p*-Naphtoldisulfosäuren bereiteten Farbstoffe sind dadurch ausgezeichnet, dass sie sehr langsam an die Wollfaser gehen und waschecht sind.

M. M. Rotten in Berlin. Verfahren zur Darstellung löslicher Magnesiumseifen. (D. P. 34308 vom 5. December 1884.) Die löslichen Magnesiumseifen können indirect dargestellt werden, indem der durch Zusatz von Chlormagnesium oder anderen löslichen Magnesiumverbindungen zu Seifenlösungen erhaltene Niederschlag von unlöslichen Magnesiumseifen entweder gleich in der Lösung oder nach dem Auswaschen und Abpressen mit Alkalihydraten oder Alkalicarbonaten behandelt wird. Die löslichen Magnesiumseifen können

auch in directer Weise erhalten werden, indem man Seifenlösungen sofort mit den genannten Alkalien und dann mit Magnesiumverbindungen behandelt.

Durch Eindampfen der Lösungen gewinnt man die löslichen Magnesiumseifen als feste Massen.

Ad. Leonhardt in Oedecken bei Bonn. Verfahren zum Leimen von Papier. (D. P. 34420 vom 11 Juni 1885.) Das Verfahren besteht darin, dass thierischer Leim bezw. Harzseife durch einen Gerbstoff auf der Papierfaser niedergeschlagen wird. Dem im Holländer befindlichen Papierbrei setzt man auf je 100 kg Stoff circa 12 Liter gerbstoffhaltiger Flüssigkeit zu, welche 6.5 pCt. Tannin enthält, rührt um und giesst hierzu unter beständigem Umrühren auf je 100 kg Stoff ca. 24 L neutrale, klare Harzseiflösung von etwa 20 pCt.

A. Leonhardt & Co. und Rudolph Schulz in Mühlheim a./M. Neuerung in dem Verfahren zur Herstellung der Bayerischen α -Monosulfosäure des β -Naphthols. (D. P. 33857 vom 4. Juli 1884.) Die β -Naphthol- α -monosulfosäure wird erhalten, indem man concentrirte englische Schwefelsäure auf Naphthylschwefelsäure bezw. Naphthol tagelang bei niedriger, 20° C. nicht wesentlich übersteigender Temperatur einwirken lässt.

Der Anspruch besagt, dass dieses Verfahren im Wesentlichen auf dem des Patentes No. 18027 beruht, und dass dasselbe daher nur unter Zustimmung des Inhabers dieses Patentes benutzt werden kann.

Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel in Lindennau-Leipzig. Verfahren zur Trennung eines Gemisches von β -Naphtholdisulfosäuren. (D. P. 33916 vom 19. April 1884.) Die Naphtholdisulfosäuren, welche durch Eintragen von β -Naphthol in über den Schmelzpunkt des β -Naphthols erhitzte Schwefelsäure und mehrstündiges Erhitzen auf 125—150° C. erhalten werden, werden in zwei verschiedene Componenten zerlegt, indem die sauren oder neutralen Natrium- oder Calciumsalze mit concentrirter Kochsalzlösung behandelt werden. Die in Kochsalzlösung schwer löslichen Salze geben beim Combiniren mit Diazoverbindungen hauptsächlich blaugetönte, rothe Farbstoffe, die in Kochsalzlösung löslicheren Salze geben gelbere Farbentöne.

Georg Kassner in Breslau. Verfahren zur Gewinnung von Kautschuk, Wachs, Fett, Farbstoffen, Futtermittel und Pflanzenwolle aus *Sonchus oleraceus*, *Asclepias Syriaca* und ähnlichen Pflanzen. (D. P. 34334 vom 24. April 1885.) *Sonchus oleraceus*, *Asclepias Syriaca* und ähnliche Pflanzen werden getrocknet und gepulvert. Beim Absieben des Pulvers bleibt Pflanzenwolle auf dem Sieb, welche zur Anfertigung von Papier und dergl. dienen kann.

Das gesiebte Pulver wird mit Benzin oder Schwefel-Kohlenstoff extrahirt. Der ungelöste Theil wird nach Austreibung der Reste des Lösungsmittels zu Kuchen gepresst, welche als Viehfutter geeignet sind. Die Lösung in Benzin und dergl. wird eingedampft, der Rückstand wird mit Alkohol oder kalihaltigem Alkohol ausgekocht, wobei unreiner Kautschuk zurückbleibt. Aus der heissen, alkoholischen Lösung scheiden sich beim Erkalten Wachs und Fett. Die vom ausgeschiedenen Wachs und Fett getrennte Flüssigkeit liefert, mit Zinkstaub gekocht, Tschirch'sches Reinechlorophyll, welches als ein nicht gesundheitsschädlicher grüner Farbstoff verwendet wird.

Franz Meilly in Görlitz. Verfahren zur Destillation von Rohglycerin. (D. P. 34309 vom 25. December 1884.) Magnesiumoxychlorid wird als Bindemittel für die Herstellung eines festen oder teigigen Gemisches von Rohglycerin mit Sand, Kieselsäure oder ähnlichen indifferenten Stoffen angewendet. Das Gemisch wird in erwärmten, eisenfreien Retorten mit trockenem Wasserdampf behandelt, wobei ein reineres und aschenfreies, wasserhaltiges Glycerin überdestillirt.

Ludwig Harperath in Ostende (Belgien). Melasse-Entzuckerung mittelst Kalk und Magnesia. (D. P. 34172 vom 25. März 1884.) Die auf etwa 8 pCt. Zucker verdünnte Melasse wird mit einem Gemisch von 32.7 Theilen Kalk und 11.7 Theilen Magnesia oder statt dessen direct mit gebranntem Dolomit von dieser Zusammensetzung versetzt. Es wird dabei sämmtlicher Zucker der Lösung als Magnesiakalksaccharat ausgefällt, ohne dass wie beim sogenannten Ausscheidungsverfahren Kühlung erforderlich wäre.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Thermochemische Untersuchungen. IV. Band. Organische Verbindungen von Julius Thomsen (*Leipzig bei J. A. Barth 1886*). Die experimentellen Resultate, welche Thomsen in dem vor kurzem erschienenen vierten Bande seines bekannten Werkes mittheilt, überragen an Umfang und Zuverlässigkeit bei weitem das, was in thermochemischer Beziehung über die organischen Verbindungen bisher bekannt geworden, und die theoretischen Betrachtungen, welche sich an das reiche Beobachtungsmaterial anknüpfen lassen, verdienen die Beachtung weitester Kreise unter den Chemikern. Aber nur ein sehr kleiner Theil dieser Untersuchungen ist in Zeitschriften veröffentlicht. Es scheint daher geboten, über den Inhalt des vorliegenden Bandes an dieser Stelle zu berichten, wenn auch dabei die üblichen Grenzen überschritten werden müssen.

Die erste Abtheilung enthält die Beschreibung der Beobachtungen, welche sich über ca. 120 aus den verschiedensten Gruppen systematisch ausgewählte Verbindungen erstrecken. Wir entnehmen daraus die unten folgende Zusammenstellung der Verbrennungs- und Bildungswärmen, welche die ausreichende Grundlage für jede weitere Betrachtung abgeben kann. Die Verbrennungswärme ist in allen Fällen für die gas- oder dampfförmigen Substanzen bestimmt worden, mit Hülfe des in diesen Berichten (XV, 2998) bereits beschriebenen Universalbrenners. Sie wurde, um vergleichbare Resultate zu erhalten, auf die Anfangstemperatur von 18° reducirt, welche Temperatur auch die Verbrennungsproducte im Calorimeter annahmen. Die Correction beträgt im höchsten Falle ca. 1 Procent; die daran haftende kleine Unsicherheit verschwindet daher vollständig in den Grenzen der Beobachtungsfehler. — Die Beobachtungsfehler sind durchschnittlich auf 3—4 Tausendstel der Verbrennungswärme zu schätzen. Manche der in der Tabelle enthaltenen Werthe hat der Verfasser schon früher bestimmt, jetzt aber durch wiederholte Messung controlirt und neu

berechnet. Die bezüglichen Beobachtungen anderer Forscher sind im Allgemeinen nicht berücksichtigt. Doch wird darauf hingewiesen, dass die von Berthelot durch explosive Verbrennung in der sog. calorimetrischen Bombe ermittelten Daten (*diese Berichte XIV, 1554*) manchmal sehr bedeutend von denen des Verfassers abweichen (bei Chloräthyl z. B. um 12.4 Cal.).

Als Verbrennungsproducte sind flüssiges Wasser, gasförmige Kohlensäure und eventuell ferner Chlor, Brom, Jod, Stickstoff und Schwefeldioxyd, alle gasförmig, anzusehen. Die angegebene Bildungswärme ist hiernach aus der Verbrennungswärme nach bekannten Principien berechnet; sie bezieht sich gleichfalls auf den Gaszustand der Verbindung bei 18° und ist auf constantes Volum reducirt. Bei der Berechnung sind Kohlenstoff als amorphe Holzkohle, Schwefel rhombisch krystallisirt, die übrigen Elemente als Gase angenommen.

Name der Substanz	Molecular-Formel	Verbronnungswärme	Bildungswärme bei constantem Volum
		im Gaszustand bei 18° Cal. *)	im Gaszustand bei 18° Cal. *)
Methan	CH ₄	211.93	21.17
Aethan	C ₂ H ₆	370.44	27.40
Propan	C ₃ H ₈	529.21	33.37
Trimethylmethan	CH(CH ₃) ₃	687.19	40.13
Tetramethylmethan	C(CH ₃) ₄	847.11	44.95
Diisopropyl	C ₃ H ₇ . C ₃ H ₇	999.20	57.60
Benzol	C ₆ H ₆	799.35	- 13.67
Toluol	C ₇ H ₈	955.08	- 5.26
Mesitylen	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	1282.31	- 2.41
Pseudocumol	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	1281.51	- 1.59
Äthylen	C ₂ H ₄	333.35	- 3.29
Propylen (normales)	C ₃ H ₆	492.74	+ 2.06
Trimethylen	C ₃ H ₆	499.43	- 4.63
Isobutylen	C ₄ H ₈	650.62	+ 8.92
Isoamylen	C ₅ H ₁₀	807.63	+ 16.65
Diallyl	C ₃ H ₅ . C ₃ H ₅	932.82	- 11.58

*) Die Zahlen bedeuten »grosse« Calorien, wie gewöhnlich in diesen Referaten.

Name der Substanz	Molecular-Formel	Verbrennungs- wärme	Bildungs- wärme bei constantem Volum
		im Gaszustand bei 18° Cal.	Cal.
Acetylen	C_2H_2	310.05	- 47.77
Allylen	C_3H_4	467.55	- 40.53
Dipropargyl	$C_3H_3 \cdot C_3H_3$	882.88	- 97.20
Methylchlorid	CH_3Cl	176.95	21.97
Aethylchlorid	C_2H_5Cl	334.11	29.55
Propylchlorid	C_3H_7Cl	492.38	36.02
Isobutylchlorid	C_4H_9Cl	650.09	43.05
Monochloräthylen	C_2H_3Cl	298.34	- 2.46
Monochlorpropylen	C_3H_5Cl	453.37	+ 7.25
Allylchlorid	C_3H_5Cl	454.68	+ 5.94
Phenylchlorid	C_6H_5Cl	763.88	- 12.38
Aethylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	296.36	+ 33.12
Aethylidenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	296.41	+ 33.07
Chloracetol	$C_2H_3Cl_2$	453.88	+ 40.34
Carbonylchlorid	$COCl_2$	41.82	+ 54.85
Chloroform	$CHCl_3$	107.03	+ 23.53
Monochloräthylenchlorid	$C_2H_3Cl_3$	262.48	+ 32.82
Perchlormethan	CCl_4	75.93	+ 20.45
Perchloräthylen	C_2Cl_6	195.07	- 1.73
Methylbromid	CH_3Br	184.71	+ 14.21
Aethylbromid	C_2H_5Br	341.32	+ 21.84
Propylbromid	C_3H_7Br	499.29	+ 29.11
Allylbromid	C_3H_5Br	462.12	- 1.50
Methyljodid	CH_3J	196.08	+ 2.84
Aethyljodid	C_2H_5J	353.73	+ 9.93
Cyan	C_2N_2	259.62	- 65.70
Cyanwasserstoff	CNH	158.62	- 27.48
Acetonitril	CH_3CN	312.14	- 16.26
Propionitril	C_2H_5CN	471.45	- 10.83
Ammoniak	NH_3	90.65	+ 11.31
Methylamin	CH_3NH_2	258.32	+ 8.38

[6*]

Name der Substanz	Molecular-Formel	Vorbren-	Bildungs-
		nungs- wärme	wärme bei constantem Volum
		im Gaszustand bei 18° Cal.	Cal.
Dimethylamin	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	420.46	+ 10.98
Trimethylamin	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	582.63	+ 13.55
Aethylamin	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	415.67	+ 15.77
Diäthylamin	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	734.50	+ 26.42
Triäthylamin	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	1052.38	+ 38.02
Propylamin	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	575.74	+ 20.42
Isobutylamin	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	725.36	+ 35.56
Amylamin	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$	890.58	+ 35.08
Allylamin	$\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2$	531.28	- 2.88
Anilin	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	838.47	- 19.19
Pyridin	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	675.07	- 20.53
Piperidin	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$	833.79	+ 24.08
Dimethyläther	$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$	349.36	+ 48.19
Methyläthyläther	$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	505.87	+ 56.42
Diäthyläther	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	659.60	+ 67.43
Aethylenoxyd	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	312.55	+ 17.22
Methylallyläther	$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_5$	627.20	+ 32.05
Diallyläther	$(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{O}$	911.10	+ 9.85
Methylpropargyläther	$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_3$	603.83	- 12.36
Anisol	$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	936.30	+ 13.83
Methylal	$\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$	476.08	+ 85.92
Orthoamoisensäuremethyläther	$\text{CH}(\text{OCH}_3)_3$	599.18	+ 127.27
Methylalkohol	CH_3OH	182.23	+ 50.58
Aethylalkohol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	340.53	+ 57.02
Propylalkohol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	498.63	+ 63.66
Isopropylalkohol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	493.32	+ 68.97
Isobutylalkohol	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	658.49	+ 68.51
Trimethylcarbinol	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	641.34	+ 85.69
Isoamylalkohol	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	820.07	+ 71.70
Dimethyläthylcarbinol	$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COH}$	810.45	+ 81.32
Allylalkohol	$\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$	464.76	+ 29.75

Name der Substanz	Molecular-Formel	Verbrönnungs- wärme	Bildungs- wärme bei constantem Volum
		im Gaszustand bei 18° Cal.	Cal.
Propargylalkohol	C_3H_3OH	431.10	- 4.37
Phenylalkohol	C_6H_5OH	768.76	+ 16.63
Äthylenglycol	$C_2H_4(OH)_2$	298.11	+ 99.15
Acetaldehyd	C_2H_4O	281.90	+ 47.87
Propionaldehyd	C_3H_6O	440.72	+ 53.79
Isobutylaldehyd	C_4H_8O	599.90	+ 59.31
Dimethylketon	$CO(CH_3)_2$	437.25	+ 57.26
Methylpropylketon	$(CH_3)(C_3H_7)CO$	754.19	+ 69.40
Ameisensäure	CH_2O_2	69.39	+ 95.35
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	225.35	+ 104.13
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	386.51	+ 107.71
Essigsäureanhydrid	$(C_2H_3O)_2O$	460.07	+ 130.82
Schwefelwasserstoff	H_2S	136.71	+ 2.73
Methylsulhydrat	CH_3SH	298.81	+ 5.37
Äthylsulhydrat	C_2H_5SH	455.65	+ 13.27
Dimethylsulfid	$(CH_3)_2S$	457.35	+ 11.57
Diäthylsulfid	$(C_2H_5)_2S$	772.17	+ 26.23
Thiophen	C_4H_4S	610.64	- 15.58
Methylsulfoeyanid	CH_3SCN	398.95	- 31.99
Methylsenföf	CH_3NCS	392.06	- 25.10
Äthylsenföf	C_2H_5NCS	675.36	- 46.70
Kohlenstoffsulfid	CS_2	265.13	- 25.43
Carbonsulfid	COS	131.01	+ 37.32
Methylformiat	$CH_3 \cdot CH O_2$	241.21	+ 88.27
Methylacetat	$CH_3 \cdot C_2 H_3 O_2$	399.24	+ 94.98
Äthylformiat	$C_2 H_5 \cdot CH O_2$	400.06	+ 94.16
Methylpropionat	$CH_3 \cdot C_3 H_5 O_2$	553.95	+ 105.01
Äthylacetat	$C_2 H_5 \cdot C_2 H_3 O_2$	546.57	+ 112.39
Propylformiat	$C_3 H_7 \cdot CH O_2$	558.80	+ 100.16
Methylisobutyrat	$CH_3 \cdot C_4 H_7 O_2$	716.94	+ 106.76

Name der Substanz	Molecular-Formel	Verbrennungswärme	Bildungswärme bei constantem Volum
		im Gaszustand bei 18° Cal.	im Gaszustand bei 18° Cal.
Isobutylformiat	$C_4H_9 \cdot CHO_2$	719.90	+ 108.80
Allylformiat	$C_3H_5 \cdot CHO_2$	527.90	+ 68.28
Dimethylcarbonat	$(CH_3)_2CO_3$	357.57	+ 136.36
Diäthylcarbonat	$(C_2H_5)_2CO_3$	674.10	+ 149.31
Aethylnitrat	$C_2H_5NO_3$	324.04	+ 38.75
Nitromethan	CH_3NO_2	180.90	+ 17.44
Nitroäthan	$C_2H_5NO_2$	337.94	+ 25.14
Aethylnitrit	C_2H_5ONO	334.21	+ 28.87
Isobutylnitrit	C_4H_9ONO	647.66	+ 44.90
Amylnitrit	$C_5H_{11}ONO$	812.64	+ 44.66

Bei seinen theoretischen Betrachtungen in der zweiten Abtheilung lässt sich Thomsen hauptsächlich wieder von den Gesichtspunkten leiten, welche er schon früher in diesen Berichten (XIII, 1321) und im II. Bande seiner »thermochemischen Untersuchungen« bezüglich der Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe aufgestellt hat. Das umfassendere Beobachtungsmaterial gestattet aber jetzt eine viel weitergehende Anwendung und Controle seiner Theorie. Diese Theorie stellt sich bekanntlich ganz auf den Boden der Atomverkettungslehre; sie geht von der Annahme aus, dass jede Bindung zweier Atome eine bestimmte, nur von der Natur dieser Atome und von der Art der Bindung abhängige Wärmemenge entwickle, und ihr Ziel ist es, diese thermischen Constanten der Atombindung zu ermitteln, um daraus die Bildungswärme einer jeden organischen Verbindung im Voraus berechnen zu können.

Der Verfasser wendet sich zunächst zu den homologen Verbindungen und bestätigt, dass die Verbrennungswärme derselben mit dem Molekulargewichte proportional zunimmt. Die Verbrennungswärme der gasförmigen Substanzen steigt für jedes CH_2 um 157.87 Cal. im Mittel, wovon nur in 5 unter 44 Fällen eine Abweichung von mehr als 1 Procent beobachtet wird. Der Voraussetzung entsprechend bedingt also die Ersetzung von H durch CH_3 stets eine annähernd gleich grosse Erhöhung der Bildungswärme; wenigstens kann dieselbe von besonderen Einflüssen im einzelnen Falle nur in untergeordneter Weise abhängig sein.

Diese Erscheinung ist namentlich auch da zu bemerken, wo dieselbe Substitution an einem und demselben Kohlenstoffatom sich mehrfach wiederholt (z. B. CH_4 , $\text{CH}_3(\text{CH}_3)$, $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$, $\text{C}(\text{CH}_3)_4$). Dadurch wird von neuem bestätigt, dass die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms nicht von einander verschieden sind. Denselben Schluss unterstützt der Verfasser noch durch die Bemerkung, dass Aethylen- und Aethylidenchlorid und ebenso Allylchlorid und Monochlorpropylen gleich grosse Verbrennungswärme haben, trotzdem die Chloratome darin an verschiedene Kohlenstoffvalenzen gebunden sind. Auch constatirt er, mit Rücksicht auf die bekannten früher geäußerten Zweifel bezüglich des Methylchlorids, dass Methylamin von verschiedener Herkunft (aus Methylbromid, Acetamid, Methylnitrat oder Chlorpikrin dargestellt) durch die Verbrennungswärme keinerlei Verschiedenheit erkennen lässt.

Auf diesen Nachweis stützt sich alsdann die Berechnung der sog. Dissociationswärme des Kohlenstoffs, d. h. derjenigen Wärmemenge, welche aufgewendet werden muss, um die einzelnen Atome des festen Kohlenstoffs in denjenigen Zustand überzuführen, in welchem sie in das Molekül gasförmiger Verbindungen eintreten. (Vergleiche *diese Berichte* XIII, 1330.) Diese Wärmemenge setzt der Verfasser jetzt gleich 38.38 Cal. für ein Kohlenstoffatom. Wird diese Zahl zu der Bildungswärme aus obiger Tabelle hinzu addirt, und zwar so oft als die Anzahl der Kohlenstoffatome in dem Molekül der betreffenden Verbindung beträgt, so ergibt sich die sog. »reducirte Bildungswärme«, welche nur noch die Wärmewerthe der Bindung der Kohlenstoffatome unter einander und mit den übrigen Bestandtheilen des Moleküls enthält. Aus diesen reducirten Bildungswärmen können alsdann die gesuchten thermischen Constanten der Atombindung berechnet werden.

Die neue Berechnung Thomsen's ergibt als wahrscheinlichstes Mittel den Wärmewerth einer einfachen Bindung zweier Kohlenstoffatome = 14.055 Cal., einer doppelten Bindung = 14.250 Cal., und einer dreifachen Bindung annähernd = Null. Die ersten beiden Zahlen können als gleich betrachtet werden. Das umfassendere Beobachtungsmaterial bestätigt also im wesentlichen die früheren Ergebnisse. Durch die chemische Verbindung zweier Kohlenstoffatome können höchstens ca. 14 Cal. entwickelt werden. Diese Wärmemenge kann mehrmals hervorgebracht werden, wenn ein Kohlenstoffatom sich gleichzeitig mit mehreren anderen vereinigt, wie an secundären und tertiären Verbindungen nachzuweisen ist. Aber bei mehrfacher Bindung zweier Kohlenstoffatome wird die Wärmeentwicklung nicht grösser, bei dreifacher Bindung sogar beträchtlich kleiner. — Wenn dies auch noch für die Bindung der Atome in den Molekülen des freien Kohlenstoffs gilt, so kann der Wärmewerth der-

selben höchstens (im Falle, dass das Molekül aus mindestens 5 Atomen besteht, und dass jedes Atom mit 4 anderen einfach verbunden ist) 2mal $14.2 = 28.4$ Cal. für je ein Kohlenstoff betragen. Im Ganzen erfordert aber die Auflösung des festen Kohlenstoffs in einzelne Atome, wie oben bemerkt, 38.38 Cal. Der Unterschied muss für die Ueberführung in den Gaszustand aufgewendet werden.

Der Wärmewerth der Bindung eines Moleküls Wasserstoff an ein Kohlenstoffatom ergibt sich gleich 2mal 15.00 Cal. Diese Zahl enthält noch die bis jetzt unbekannte Wärmemenge, welche zur Trennung der Atome des Wasserstoffmoleküls aufgewendet werden muss.

Die thermischen Constanten der Atombindung können übrigens nicht als völlig unveränderlich angesehen werden. Vielmehr nimmt Thomsen an, dass dieselben von einer zur andern Hauptgruppe der organischen Verbindungen gewisse, von der Zusammensetzung und Constitution abhängige Variationen erleiden können, die jedoch immer verhältnissmässig klein bleiben. Die angegebenen Werthe gelten am genauesten für die Kohlenwasserstoffe. Wenn man mittelst derselben die Bildungswärme aller der untersuchten Kohlenwasserstoffe berechnet, so findet man sie in 18 Fällen bis auf die Fehlergrenzen mit der Beobachtung übereinstimmend. Darunter sind allerdings mehrere aromatische Kohlenwasserstoffe mitgezählt, für welche die Uebereinstimmung nur dann besteht, wenn man die Ladenburg'sche Formel mit 9 einfachen Bindungen zwischen den 6 Kohlenstoffatomen des Benzolkerns zu Grunde legt. Bekanntlich hat Thomsen schon früher (*diese Berichte* XV, 328) gefunden, dass nach seiner Theorie die Kekulé'sche Benzolformel mit der Bildungswärme des Benzols nicht verträglich ist, und die neueren Beobachtungen ergeben dasselbe Resultat auch bei allen untersuchten Derivaten des Benzols, nämlich bei Toluol, Mesitylen, Pseudocumol, ferner ebenso bei Chlorbenzol, Phenol, Phenylmethyläther und Anilin. Es mag auch hinzugefügt sein, dass die Bildungswärme von Thiophen und Pyridin gleichfalls nur dann mit der Theorie in Einklang zu bringen ist, wenn man in den Molekülen dieser Stoffe ausschliesslich einfache Bindungen annimmt. Man muss mit dem Verfasser in diesen gehäuften That-sachen jedenfalls ein gewichtiges Argument gegen die betreffenden Constitutionsformeln mit doppelten Bindungen sehen.

Der einzige Kohlenwasserstoff, welcher sich der Theorie nicht fügt, ist das Trimethylen von Freund (*diese Berichte* XV, 2363). Die Bildungswärme desselben sollte nach der üblichen Constitutionsformel um 14.2 Cal. grösser sein als diejenige des normalen Propylens; statt dessen ist sie unerklärlicher Weise um 6.69 Cal. kleiner.

Von den untersuchten Halogenderivaten der Kohlenwasserstoffe zeigen die entsprechend zusammengesetzten annähernd constante Unterschiede ihrer Bildungswärmen: das Chlorid ergibt im Durch-

schnitt 7.5 Cal. mehr als das Bromid und 19.4 Cal. mehr als das Jodid. Dagegen finden sich etwas veränderliche Unterschiede gegen die Bildungswärmen der correspondirenden Kohlenwasserstoffe; diese Unterschiede scheinen mit dem Kohlenstoffgehalte regelmässig zu wachsen. Thomsen erklärt dies durch die oben erwähnten Variationen der thermischen Constanten. — Für den Wärmewerth der Bindung eines Chloratoms in den Monochloriden bleiben, nach Abzug der übrigen Antheile der reducirten Bildungswärme, durchschnittlich 13.83 Cal. Von diesem Mittelwerthe entfernen sich allerdings einzelne Beobachtungen beträchtlich (Allylchlorid z. B. ergiebt 14.56 Cal.) und in allen Verbindungen, welche mehr als ein Chloratom enthalten, scheint durch die Bindung des Chlors relativ mehr Wärme entwickelt zu werden (in dem Aethylenchlorid z. B. 2mal 16.52, in dem Chloroform 3 mal 15.4 und in dem Perchlormethan 4 mal 14.7 Cal.). Diese Abweichungen von der Theorie weiss der Verfasser vorläufig nicht zu erklären.

Für die Bindung eines Bromatoms berechnet Thomsen durchschnittlich 5.92 Cal. und für ein Jodatome -5.90 Cal. Diese Werthe stehen ungefähr in derselben Beziehung zu einander wie die Bildungswärmen der Halogenwasserstoffe.

Die Bindung des Sauerstoffs an Kohlenstoff bringt gleichfalls nicht überall dieselbe Wärmemenge hervor; aber wenn man einzelne Gruppen von Sauerstoffverbindungen gesondert betrachtet, so erkennt man, dass die beobachteten Unterschiede durch die ungleiche Constitution bedingt werden. Ein annähernd constanter Wärmewerth ergiebt sich in mehreren Klassen von Verbindungen, welche den Sauerstoff ausschliesslich an Kohlenstoff gebunden enthalten, so in Ketonen, Säureäthern und Säureanhydriden. Wenn man von den red. Bildungswärmen der betreffenden Körper wieder in Abzug bringt, was von den Bindungen der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome herrührt, so bleibt für die Bildung der Atomgruppe CO in den Ketonen durchschnittlich 54.25 Cal., und ungefähr das Doppelte dieses Werthes (durchschnittlich 105.5 Cal.) ergiebt sich für die Atomgruppe C---O---CO in den Säureäthern, und das Dreifache sowohl für die Atomgruppe C---O---CO---O---C in den Kohlen säureäthern (162.1 Cal.), als auch für die Atomgruppe CO---O---CO in dem Essigsäureanhydrid (165.9 Cal.). Durchschnittlich kommen also in allen diesen Verbindungen auf jedes Sauerstoffatom ca. 54 Cal., wobei es auffallender Weise gleichgültig erscheint, ob der Sauerstoff nur mit einem Kohlenstoffatom doppelt oder mit zweien einfach verbunden ist.

Dies ist aber keineswegs eine allgemein gültige Regel. In den gewöhnlichen Aethern erzeugt die Bildung der Atomgruppe C---O---C zwar auch eine annähernd constante Wärmemenge, die

jedoch bedeutend kleiner ist als 54: sie beträgt ungefähr 31 Cal., d. i. annähernd ebenso viel als die Bindung zweier Wasserstoffatome an Kohlenstoff. — Methylal und Orthoameisensäureäther, in welchen der Sauerstoff ähnlich gebunden angenommen wird, passen mit ihrer Bildungswärme weder zu den gewöhnlichen, noch zu den Säureäthern; sie scheinen einen Uebergang darzustellen.

In den Aldehyden wird gleichfalls durch die Bindung des Sauerstoffs nicht dieselbe Wärmemenge erzeugt wie in den Ketonen; wenigstens erscheint die Bildungswärme der Isomeren beider Klassen ungleich gross (z. B. Aceton 57.26, Propionaldehyd 53.79 Cal.). Für die Bildung der Atomgruppe COH in den Aldehyden berechnet man durchschnittlich 65.4 Cal., wovon auf CO ca. 50 Cal. kommen würden.

Die Bildungswärme des Aethylenoxyds ist noch bedeutend kleiner als die des isomeren Aldehyds, aber auch kleiner als diejenige Bildungswärme, welche sich nach der üblichen Constitutionsformel berechnet, wenn man für die Bindung des Sauerstoffs den Werth zu Grunde legt, welcher für die gewöhnlichen Aether gilt. Diese berechnete Zahl unterscheidet sich von der beobachteten gerade um den Werth einer einfachen Kohlenstoffbindung. Man würde daher Uebereinstimmung finden, wie Thomsen bemerkt, wenn man das Aethylenoxyd als Dimethylenäther $\text{CH}_2 \cdots \text{O} \cdots \text{CH}_2$ ansehen wollte.

Die Bildung des Carboxyls CO_2H der untersuchten Fettsäuren entwickelt 118.7—121.7 Cal. Dies ist merkwürdigerweise nahe gleich der Summe der Bildungswärmen von CO in den Ketonen und von COH in den Aldehyden ($54.2 + 65.4 = 119.6$). Thomsen glaubt daraus folgern zu dürfen, dass in den Aldehyden möglicherweise wie in den Säuren Hydroxyl enthalten sei, neben ungesättigtem Kohlenstoff.

In den Alkoholen, welche zweifellos Hydroxyl enthalten, ist die Bildungswärme der Atomgruppe COH kleiner als in den Aldehyden, aber sie wechselt hier mit der Constitution. Die Bildungswärme der primären Alkohole übertrifft diejenige der entsprechenden Kohlenwasserstoffe um eine annähernd constante Grösse (ca. 29 Cal.); man findet daher auch für die Atomgruppe COH derselben einen constanten Werth (43.68 Cal. im Durchschnitt mit Schwankungen zwischen 41.5 und 45.4 Cal.). — Die secundären und tertiären Alkohole haben aber verhältnissmässig grössere Bildungswärme als die primären, wie die Vergleichung der Isomeren unmittelbar zeigt:

$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	}	Propylalkohol	63.66 Cal.
		Isopropylalkohol	68.97 „
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	}	Isobutylalkohol	68.54 „
		Trimethylcarbinol	85.69 „
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	}	Isoamylalkohol	71.70 „
		Dimethyläthylcarbinol	81.32 „

Wenn man daher in allen Fällen dieselben thermischen Constanten für die Bindungen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs ansetzt, so ergibt sich für die Bildungswärme von COH in den secundären Alkoholen 50.7—51.6 und in den tertiären 61.6 Cal., gegen 43.6 in den primären. — Die relative Stellung der Kohlenstoffatome übt also in den Alkoholen einen Einfluss auf die Bildungswärme aus, welcher in den Kohlenwasserstoffen nicht erkennbar ist. Thomsen führt diese Erscheinung auf den Gehalt an Sauerstoff zurück, welcher viel stärkere Affinität zum Kohlenstoff hat, als alle anderen Elemente, und welcher darum noch auf andere Atome wirken kann, als die, mit welchen er direct verbunden ist.

Die theoretischen Voraussetzungen des Verfassers bewahrheiten sich demnach nicht überall in voller Strenge, aber dennoch genügen sie, um in den wichtigsten Fällen mit grosser Annäherung die Bildungs- und Verbrennungswärme vorausberechnen zu können. Thomsen hat die betreffenden allgemeinen Formeln für die Kohlenwasserstoffe, die Alkohole und die Fettsäuren aufgestellt und gezeigt, dass dieselben auch noch für die höheren Homologen dieser Gruppen hinreichende Annäherung ergeben. Die Formeln werden daher für manche praktische Zwecke dienlich sein.

Die Bildungswärme der untersuchten Schwefelverbindungen deutet ein analoges Verhalten des Schwefels mit dem Sauerstoff an; doch wird die Bildungswärme stets bedeutend kleiner, wenn Schwefel mit gleicher Function für Sauerstoff eintritt. Man vergleiche z. B. Dimethylsulfid mit Dimethyläther etc.

Der Wärmewerth der Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff scheint gleichfalls mit der Art der Bindung sich zu ändern. Die theoretische Deutung stösst aber bei den Stickstoffverbindungen mehrfach auf Schwierigkeiten, welche durch besondere Hypothesen hinweggeräumt werden müssen. So z. B. bei den Aminen. Es ergibt sich aus den betreffenden Bildungswärmen, dass bei der Entstehung von Methylamin nach der Gleichung: $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 = \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2$ 24.1 Cal. absorbirt werden müssten; wenn aber durch den gleichen Vorgang das zweite und dritte Wasserstoffatom des Ammoniaks ersetzt würden, so verschwinden jedesmal nur 18.6 Cal. Entsprechende Unterschiede erkennt man auch beim Vergleiche anderer primärer Amine mit secundären und tertiären. Thomsen glaubt daher, dass manchen primären Aminen eine besondere abweichende Constitution zugeschrieben werden müsse.

Von besonderem Interesse möge noch hervorgehoben sein, dass die Nitrile der Fettsäuren (Aceto- und Propionitril) nach ihrer Bildungswärme nicht als gleich constituirt und homolog mit dem Cyanwasserstoff erscheinen, und ferner, dass Nitroäthan und das isomere Aethylnitrit ungleiche Bildungswärme ergeben haben.

Endlich sei erwähnt, dass Thomsen aus den Bildungswärmen der Stickoxyde unter gewissen hypothetischen Voraussetzungen die Bildungswärme des Stickstoffmoleküls aus einzelnen Atomen zu 13.2 Cal., und diejenige des Sauerstoffmoleküls zu 26.3 Cal. berechnet.

In dem vorletzten Abschnitte des Bandes beleuchtet der Verfasser die chemischen Prozesse der untersuchten organischen Verbindungen vom Standpunkte der Thermochemie, wobei er hauptsächlich die Frage berücksichtigt, ob die Vorgänge, welche wirklich eintreten, unter Wärmeentwicklung verlaufen. Diese Frage wird durchgängig bejaht. — In dem letzten Abschnitt wird das Verhältniss der Bildungswärmen polymerer und isomerer Körper übersichtlich besprochen. Auf diese Gegenstände soll nicht näher eingegangen werden. Denn selbstverständlich ist es nicht möglich, hier alle die Beziehungen zu wiederholen, welche Thomsen an sein umfangreiches Beobachtungsmaterial anknüpft.

Horstmann.

Ueber die specifischen Wärmen, specifischen Gewichte und Hydratationswärmen der fetten Säuren und ihrer Mischungen mit Wasser von Ch. Lüdeking (*Ann. Phys. Chem.* N. F. XXVII, 72). Die Untersuchung erstreckt sich auf Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure in verschiedenen Verhältnissen mit Wasser vermischt. Als Hydratationswärme bezeichnet der Verfasser den Werth der Vermischung mit Wasser. Die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt und durch Curven erläutert; auszüglich sind dieselben nicht wiederzugeben. Im Allgemeinen glaubt Verfasser aus seinen Beobachtungen mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen zu können, dass die Moleküle der Säuren im flüssigen Zustande aus mehreren Gasmolekülen zusammengesetzt seien.

In einer Note wird ein von G. Wiedemann angegebenes Verfahren zur bequemen Bestimmung der specifischen Wärme von Flüssigkeiten beschrieben. Eine gewogene Menge Quecksilber von bestimmter höherer Temperatur wird in die betreffende Flüssigkeit eingeführt und die dadurch bewirkte Temperaturerhöhung gemessen.

Horstmann.

Ueber ein mit exacter Temperaturbestimmung verbundenes Verfahren zur Feststellung der Dampfdichte flüchtiger Körper von L. F. Nilson und Pettersson (*Journ. pr. Chem.* N. F. XXXIII, 1). Das beschriebene Verfahren beruht im Princip auf Gasvordrängung. Die sinnreiche Verbesserung, welche die Verfasser angebracht haben, ermöglicht die Ausdehnung des Gases unter genau controlirtem, constantem Drucke stattfinden zu lassen. Dieser Druck wird nämlich durch ein mit Schwefelsäure gefülltes Differentialmanometer gemessen, welches zwischen dem Dampfdichtebestimmungsgefäss und einem zweiten gleichgrossen, gleichfalls mit Gas gefüllten, aber auf constanter Temperatur erhaltenen Hilfsgefässe eingeschaltet ist. Während nun das Dampf-

dichtgefäss erwärmt wird, oder darin ein Dampf sich entwickelt, und während die dadurch verdrängte Luft in das Messgefäss mit beweglicher Quecksilbersäule übertritt, wird der Stand des Quecksilbers stets so regulirt, dass die Flüssigkeit in den beiden Schenkeln des Differentialmanometers genau gleich hoch steht. Der Druck, unter welchem die Ausdehnung stattfindet, ist demnach stets gleich dem Drucke in dem Hilfsgefäss. Mit diesem letzteren steht nun noch ein System capillarer Röhren in Verbindung, welches möglichst ähnlich gestaltet und angeordnet ist wie dasjenige, welches das Messgefäss mit dem Dampflichtgefäss verbindet. Dadurch wird bewirkt, dass der Einfluss der kleinen Luftmengen in diesen Röhren, welche auf unbekannte Temperaturen erwärmt werden, auf beiden Seiten des Manometers gleich gross ist und sich somit von selbst aufhebt. Aus dem Volum der verdrängten Luft kann daher unmittelbar mit grösster Schärfe zuerst die stattgehabte Temperaturerhöhung und nachher das Volum des entwickelten Dampfes berechnet werden.

Nach der Methode sind einige Bestimmungen mit Chlorberyllium ausgeführt worden, wobei das Chlorid in einem besonderen Apparat unter völligem Anschluss der Luftfeuchtigkeit in das Platineimerchen sublimirt wurde. Die Dampfdichte ergab sich bei Temperaturen zwischen 1000 und 1500° im Mittel gleich 2.770. Diese Zahl, welche genau mit der Formel BeCl_2 übereinstimmt, bleibt demnach in höheren Temperaturen (von ca. 680° an) völlig constant. Horstmann.

Anwendung der numerischen Gesetze des chemischen Gleichgewichtes auf die Dissociation des Chlorhydrates von H. Le Chatelier (Compt. rend. 101, 1484). Der von dem Verfasser entwickelte Ausdruck des Gesetzes des chemischen Gleichgewichtes (*diese Berichte XIX, Ref. 1*) nimmt, auf gasförmige Systeme angewandt, dieselbe Form an, welche von Andern schon früher angegeben worden ist. Speciell für die Dissociation des Chlorhydrates ergibt sich, dass bei constanter Temperatur $p \cdot p'^8 = \text{Const.}$ sein muss, wenn p die Spannung des Chlors und p' die Spannung des Wasserdampfes über dem festen Hydrate bedeutet, und wenn die Zusammensetzung des Hydrates der Formel $\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Daraus geht hervor, dass die Spannung des Chlors bei constanter Temperatur enorme Schwankungen erleiden muss, wenn die Spannung des Wasserdampfes sich verhältnissmässig wenig ändert. Um dies experimentell zu bestätigen, hat der Verfasser die Dissociation des Chlorhydrates in Berührung mit Lösungen von Chloratrium oder Chlorwasserstoff untersucht, wodurch die Spannung des Wasserdampfes herabgesetzt wird, und er hat in der That unter diesen Umständen bedeutend grössere Dissociationsspannungen beobachtet als in Gegenwart von reinem Wasser. — Den Wärmewerth der Bildung des Hydrates $\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

aus den gasförmigen Bestandtheilen, welcher in der Constanten der obigen Gleichung enthalten ist, hat der Verfasser calorimetrisch zu 102 Cal. ermittelt.

Horstmann.

Dissociation des Hydrates $\text{HBr} + 2\text{H}_2\text{O}$ von H. W. Bakhuis-Roozeboom (*Rec. trav. chim.* IV, 221). Zur Ergänzung seiner früheren Untersuchungen (*diese Berichte* XVIII, Ref. 357) hat der Verfasser die Zusammensetzung derjenigen Bromwasserstofflösungen bestimmt, welche bei verschiedenen Temperaturen (zwischen -5 und -15°) bestehen können, wenn der Druck des gasförmigen Bromwasserstoffs gleich der Dissociationsspannung des festen Bromwasserstoffhydrates ist. Es ergab sich, dass die Concentration dieser Lösungen mit steigenden Temperaturen fortwährend zunimmt, auch da wo die Curve der Dissociationsspannungen die früher beschriebene eigenthümliche Wendung macht. Dieses Resultat stimmt nicht überein mit der Theorie van der Waals', welche der Verfasser zu bestätigen wünschte.

Ausserdem hat der Verfasser auch noch die Dichte der bezeichneten Lösungen und des festen Hydrates bestimmt.

Horstmann.

Die Verbrennungswärme einiger Amine M. A. Müller (*Bull. soc. chim.* 44, 608—612).

	Verbrennungswärme des		Verbrennungswärme von 1 g (gasförmig)	Bildungswärme des gasförm. Moleküls (C als Diamant)
	gasförmigen Moleküls	flüssigen Moleküls		
Methylamin	256.9	—	8.276	9.6
Dimethylamin	426.0	—	9.458	3.5
Trimethylamin	577.6	—	9.783	14.9
Diäthylamin	724.4	716.9	9.918	31.1
Triäthylamin	1047.1	1038.3	10.463	34.4
Isoamylamin	876.4	867.6	10.069	42.1

Schertel.

Ueber eine neue Methode zur Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes, namentlich der neutralen Fette und ihrer Säuren, anwendbar auch auf alle Substanzen, welche sich innerhalb gewisser Temperaturgrenzen in ähnlicher Weise gegen die Wärme verhalten von Loviton (*Bull. soc. chim.* 44, 613—617). Es wird eine Vorrichtung beschrieben, welche gestattet, das Schmelzen und Erstarren unter dem Mikroskop zu beobachten.

Schertel.

Untersuchungen über die zusammengesetzten unorganischen Säuren von Wolcott Gibbs (*Americ. Chem. Journ.* 7, 313—318; siehe *diese Berichte* XIX, 52 R.). Arsenigwolframsaure Salze werden leicht durch Kochen von arseniger Säure mit concentrirten Lösungen saurer, wolframsaurer Salze als farblose oder blassgelbe, wohl charakte-

risirte Verbindungen dargestellt. Schwefelwasserstoff schlägt aus den Lösungen derselben Arsentrisulfid nieder. — (9:1) Arsenigwolframsaures Ammoniak, $18\text{WO}_3 \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 7(\text{NH}_4)_2\text{O} + 18\text{aq}$. Das durch Kochen von wolframsaurem Natron (12:5) mit arseniger Säure erhaltene unkrystallisierbare Natronsalz giebt mit Chlorammonium vermischt nach einiger Zeit schöne, blassgelbe Prismen. — (9:1) Arsenigwolframsaures Baryum, $18\text{WO}_3 \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{BaO} + 42\text{aq}$, durch Fällung des Natronsalzes mit Chlorbaryum als weisser, krystallischer Niederschlag erhalten. — (16:8) Arsenigwolframsaures Natrium, $16\text{WO}_3 \cdot 8\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{Na}_2\text{O} + 55\text{aq}$. Arsenige Säure löst sich leicht beim Kochen mit 10:4 wolframsaurem Natron. Die syrupdicke Lösung giebt, wenn sie überschüssiges Arsenik enthält, grosse, prismatische Krystalle. — Arsenigmolybdänsaure Salze bilden sich wie die vorhergehenden; die arsenige Säure kann in denselben wie in den arsenigwolframsauren Salzen durch Titiren mit Jod bestimmt werden. — (8:2) Arsenigwolframsaurer Baryt, $8\text{MoO}_3 \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{BaO} + 13\text{aq}$. Das nicht krystallisierbare Ammoniaksalz giebt mit Chlorbaryum einen krystallischen, weissen Niederschlag; das Filtrat von demselben liefert beim Eindampfen schöne, blasgrüne Krystalle von obiger Zusammensetzung. — (12:5) Arsenigmolybdänsaures Ammoniak, $12\text{MoO}_3 \cdot 5\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{O} + 24\text{aq}$; wird das gummiartige Salz, welches durch Kochen von arseniger Säure mit molybdänsaurem Ammoniak (14:6) entsteht, mit Zinksulfat versetzt, so bilden sich nach einiger Zeit zinkfreie, farblose Krystalle von obiger Formel. — Das Mangansalz, $6\text{MoO}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MnO} + 6\text{aq}$, erscheint in glänzenden, orangefarbenen, octaëdrischen Krystallen; ein kanariengelbes Mangansalz enthält 15 Moleküle Wasser. Durch Doppelzersetzung wurden aus dem Ammoniaksalz noch erhalten: $6\text{MoO}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZnO} + 6\text{aq}$ und $6\text{MoO}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CuO} + 6\text{aq}$. — Phosphorigwolframsaure Salze. Die Alkalisalze dieser Reihe entstehen leicht durch Einwirkung von phosphoriger Säure und Salzsäure auf die Metawolframate höherer Ordnung und sind besser charakterisirt als die phosphorigmolybdänsauren Salze (*diese Berichte* XVI, 3061, Ref.) — Phosphorigwolframsaures Ammon, $22\text{WO}_3 \cdot 4\text{PO}_3\text{H}_3 \cdot 6(\text{NH}_4)_2\text{O} + 25\text{aq}$. Wird die Lösung von phosphoriger Säure und Salzsäure, welche durch Mischen von Phosphortrichlorid und Wasser entsteht, auf krystallisches, (12:5) wolframsaures Ammon gegossen, so wird das Salz sofort zu einer festen Masse, welche mit einem grossen Ueberschuss der sauren Flüssigkeit im Mörser zerrieben und 24 Stunden stehen gelassen wird. Man erhält dann das Salz in grosskörnigen, schwach gelblichen Krystallen. — Phosphorigwolframsaures Kalium, $32\text{WO}_3 \cdot 16\text{PO}_3\text{H}_3 \cdot 5\text{K}_2\text{O} + 46\text{aq}$, wird wie das Ammonsalz aus dem (14:5) wolframsaurem Kalium dargestellt. — Phosphorigwolframsaures Natrium, $22\text{WO}_3 \cdot 8\text{PO}_3\text{H}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{O} + 35\text{aq}$, wie

das Kaliumsalz dargestellt. — Antimonigwolframsaure Salze werden am vortheilhaftesten durch Auflösen von frisch gefälltem Antimonoxychlorid in kochenden, metawolframsauren Salzen gewonnen. Das Natronsalz lässt sich zu einem Syrup eindampfen, und concentrirte Lösungen von Kalium- oder Ammonsalzen füllen daraus gelbe Oele, welche im Ueberschuss dieser Salze schwer, in reinem Wasser leicht löslich sind. Das Baryumsalz, $22\text{WO}_3 \cdot 6\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{BaO} + 36\text{aq}$, wird aus dem Natriumsalz durch Chlorbaryum als schwerer, blassgelber, undeutlich krystallischer Niederschlag gefällt, welcher unter Wasser zu einem dicken Oele schmilzt. — Antimonigmolybdänsaure Salze werden durch Auflösen von Antimonoxychlorid in der kochenden Lösung eines sauren, molybdänsauren Salzes erhalten. Das Ammoniumsals, $17\text{MoO}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 6(\text{NH}_4)_2\text{O} + 21\text{aq}$, bildet blass grünlichgelbe, körnige Krystalle. — Phosphorigphosphowolframate. Wird eine Orthophosphorsäure und phosphorige Säure enthaltende Lösung zu (12:5) wolframsaurem Natron gegeben, so entsteht kein Niederschlag, aber auf Zusatz von Bromkalium fällt ein weisses krystallisches Salz, welches sich in vielem kochenden Wasser löst und mit Silbernitrat einen flockigen, beim Kochen dunkel chokoladefarbigem Niederschlag giebt. Die Analysen entsprechen der Formel $24\text{WO}_3 \cdot 2\text{PO}_3\text{H}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{K}_2\text{O} + 13\text{aq}$. — Phosphorigphosphomolybdänsaures Ammon fällt beim Vermischen der Lösung von (10:2) molybdänsäurem Ammon mit phosphoriger Säure und Salzsäure als grünlich gelbes, krystallisches Salz, $72\text{MoO}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_3\text{H}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9(\text{NH}_4)_2\text{O} + 38\text{aq}$. — Phosphohypophosphowolframsaure Salze. Wird phosphowolframsaures Natron (24:1) mit überschüssiger, unterphosphoriger Säure gekocht und das blassblaue Filtrat mit Bromkalium versetzt, so erhält man einen weissen, krystallischen Niederschlag von $26\text{WO}_3 \cdot 2\text{PO}_2\text{H}_3 \cdot 4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} + 23\text{aq}$. — Arsenigphosphowolframsaure Salze entstehen, wenn Lösungen von Orthophosphaten und arsenigwolframsauren Salzen gemischt oder phosphowolframsaure Alkalisalze mit arseniger Säure gekocht werden. Dargestellt wurde das Kalisalz, $32\text{WO}_3 \cdot 14\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{K}_2\text{O} + 28\text{aq}$; das Kaliumnatriumsalz, $12\text{WO}_3 \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} + 15\text{aq}$ und das Kaliumsalz, $60\text{WO}_3 \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{K}_2\text{O} + 55\text{aq}$. — Arsenigarseniowolframate werden unter denselben Umständen gebildet wie die arsenigphosphowolframsauren Salze; sie sind deutlich krystallisch. Ein Kaliumsalz von der Formel $21\text{WO}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{K}_2\text{O} + 26\text{aq}$ wurde als weisser, krystallischer Niederschlag erhalten.

Schotten.

Ueber die Löslichkeit des Calciumoxyds nebst einigen Bemerkungen über Kalkwasser von A. Goldammer (*Pharm. Centrall.* 26, 442—446, 455—457). Verfasser constatirte die bekannte That-

sache von Neuem, dass die Löslichkeit des Kalkes mit der Zunahme der Temperatur des Wassers abnimmt und dass beim Siedepunkt des Wassers kaum noch die Hälfte der Menge Kalk, welche Wasser von 0° aufnimmt, gelöst wird (Dalton). Auch die Wahrnehmung Lamy's (*Compt. rend.* 1878, No. 5), dass die Löslichkeit des Kalkes um so geringer wird, je länger die Berührung von Kalk und Wasser dauert, wird durch die Versuche des Verfassers bestätigt. Auch das Löschen des Kalkes ist von grösstem Einfluss auf dessen Löslichkeit und ist die Stärke der Kalklösung, je nachdem man mehr oder weniger Wasser zum Löschen verwendet, im Anfang wenigstens, eine sehr verschiedene. — Zahlreiche Versuche lehrten, dass das Calciumoxyd in hervorragender Weise die Eigenschaft besitzt, übersättigte Lösungen zu bilden, während diese dem Calciumoxydhydrat abgeht, und dass es diese Eigenschaft in dem Maasse verliert, in welchem es sich in Hydrat verwandelt. Die Uebersättigung ist namentlich bei sehr niedriger, dem Mittelpunkt nahe liegender Temperatur eine so grosse, dass ein Kalkgehalt bis zu 2.4 g CaO pro Liter — d. i. gleich einer Kalklösung von $\frac{1}{416}$, also der doppelten Stärke des gewöhnlichen Kalkwassers — constatirt werden konnte, aber auch bei höher liegender Temperatur bis 12° fand Verfasser durchschnittlich 1.8 g CaO pro Liter. — Es hält schwer, ein genaues Lösungsverhältniss für den Kalk anzugeben, und können die Angaben immer nur relative sein. Der Wahrheit am nächsten kommt man, wenn man das Lösungsverhältniss für Calciumoxyd bei mittlerer Temperatur zu 1:800 angiebt. Zur Erzielung eines kräftigen und gleichmässigen Kalkwassers ist es wesentlich, die Mischung von Kalk und Wasser im Anfang wiederholt kräftig zu schütteln; ist aber die Lösung einmal in genügender Weise vor sich gegangen, so hat man später nicht mehr nöthig umzuschütteln, sondern kann vom Sediment klar abgiessen. — Der zur Bereitung des Kalkwassers dienende Aetzkalk muss möglichst frei von Calciumcarbonat sein. Mangelhaft gebrannter oder durch schlechte Aufbewahrung veränderter Aetzkalk besitzt bei weitem nicht die Lösungsfähigkeit des frischgebrannten und es lässt sich mit einem solchen Material überhaupt kein Kalkwasser von der wünschenswerthen Stärke (100 ccm sollen 4 ccm Normalsäure zur Neutralisation erfordern) erzielen. — Der Vorschrift für die Kalkwasserbereitung giebt Verfasser folgende Fassung: Man nehme 1 Theil aus Marmor gewonnenen Aetzkalk, löse denselben mit $\frac{1}{2}$ Theil destillirten Wassers zu Pulver und schütte dasselbe in ein gut verschliessbares Gefäss, welches 100 Theile destillirtes Wasser enthält. Die Mischung werde mehrere Male kräftig umgeschüttelt. — Das Kalkwasser sei klar und farblos. 100 ccm sollen nicht unter 4 ccm Normalsäure zur Neutralisation bedürfen. Proskauer.

Ueber die Hydrate der Unterphosphorsäure von A. Joly (*Compt. rend.* 102, 110—112). Die Krystalle des Unterphosphorsäurehydrates $H_4P_2O_6 + 2H_2O$ (vergl. diese Berichte XIX, Ref. 9) gehen im trockenem Vacuum in das Hydrat $H_4P_2O_6$ über, welches kleine Krystalle bildet, bei 55° schmilzt, gegen 70° unter lebhafter Wärmeentwicklung in phosphorige und Metaphosphorsäure zerfällt, und sehr hygroskopisch ist. Das Hydrat $H_4P_2O_6 + 2H_2O$ schmilzt bei 62° bis 62.5° . Beide Hydrate sind beständig bei Ausschluss von Wasser, letzteres zersetzt sie in phosphorige und Phosphorsäure: man muss daher die Krystalle des Hydrates $H_4P_2O_6 + 2H_2O$, bald nachdem sie entstanden, aus der Mutterlauge entfernen und trocknen. Ferner ist bei der Isolirung der Säure aus dem Baryumsalz Temperaturerhöhung und Schwefelsäureüberschuss zu vermeiden. Gabriel.

Ueber die Löslichkeit des Kupfersulfates bei Gegenwart von Ammoniumsulfat von R. Engel (*Compt. rend.* 102, 113—115). Verfasser leitet aus seinen Versuchen für die Löslichkeit des Kupfersulfats bei Gegenwart von Ammoniumsulfat die Formel $m \log y = \log k - \log x$ ab, in welcher y die Menge des ersteren, x die Menge des letzteren Salzes und m und k Constante bedeuten, welche zu 0.438 resp. 1.29546 gefunden wurden. Die Löslichkeit des Kupfersulfates (wasserfrei) beträgt bei 0° 14.92 g (nicht 17 g) pro 100 Theile Wasser. Gabriel.

Trockenapparat für Laboratorien mit Ventilation von H. Rohrbeck (*Chem. Centralbl.* [3] 16, 370—371). Der doppelwandige Trockenschrank wird durch eine doppelwandige Thür geschlossen, deren auf der schrägen Wandung angebrachte Oeffnungen beim Schliessen mit am Apparate vorhandenen Oeffnungen correspondiren und so die Cirkulation warmer Luft um alle 4 Seitenwände gestatten. Der Boden des Innern ist siebartig durchlöchert und kommuniziert nach unten durch eine oder mehrere Oeffnungen mit einer Vorwärmkammer, während einige oben angebrachte Löcher in den Zwischenraum der doppelten Wandung münden. Diese Vorwärmkammer besteht aus zwei über einanderliegenden Theilen, durch deren oberen die angewärmte Luft nur hindurchströmt, um in den Trockenraum zu gelangen, während sie sich beim Passiren des unteren niedrigen Theiles auf der von unten direct erhitzten Bodenplatte ausbreitet und stark anwärmt. Es ist zweckmässig, dieselbe noch mit einer oder mehreren Querwänden, ähnlich wie bei Feuerungsanlagen zu durchsetzen, so dass die Luft gezwungen ist, schlangenförmig hindurchzugehen. Durch diese Anordnung ist ein Aufsteigen der Luft im Apparate, eine wesentliche Ursache zu Temperaturdifferenzen, vermieden; indem in Folge der Ventilation eine Luftbewegung im Innern und somit ein Wärmeaustausch stattfindet. Proskauer.

Organische Chemie.

Ueber Tellurbrechweinstein von Daniel Klein (*Compt. rend.* 102, 47—49). Nachstehend genannte Tellurbrechweinsteine wurden durch Behandlung des betreffenden tellurigsauen Salzes mit der berechneten Menge Weinsäure bereitet; sie verlieren 1 Molekül Constitutionswasser bei 200°. Kaliumtelluryltartrat (Kaliumtartrotellurit) $(C_4H_4O_6)_2K_2(TeO) + aq$ bildet ein amorphes, weisses Pulver, welches durch kochendes Wasser in tellurige Säure und Weinstein zerfällt; die analoge Zersetzung erleidet das krystallinische Natriumtelluryltartrat (Natriumtartrotellurit) $(C_4H_4O_6)_2Na_2(TeO) + 2aq$. Lithiumtelluryltartrat $[(C_4H_4O_6)_2LiTeO.(C_4H_5O_6Li)_2 + 2aq]$ stellt verfilzte Nadeln dar. — In analoger Weise wurde Kaliumtelluryleitrat (Kaliumcitrotellurit) $(C_6H_6O_7)_2K_2TeO + aq$ in verwachsenen Blättchen erhalten.

Gabriel.

Ueber Eisenverbindungen als Bromüberträger von Adolf Scheufelen (*Ann.* 231, 152—195). Verfasser hat im Anschluss an die Beobachtungen Page's (*diese Berichte* XVII, Ref. 462) gefunden, dass Eisenbromid sowie Eisenbromür oder noch vortheilhafter Eisenchlorid als Bromüberträger benutzt werden können, und hat mit Hilfe dieser Ueberträger Nitrobenzol, die drei Nitrotoluole, Nitronaphtalin und Benzol unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit bromirt.

Zur Darstellung des Eisenbromürs (grünlich gelbe, schmelzbare Schuppen) leitet Verfasser Bromdampf über schwachglühenden, in einem Porzellanrohr befindlichen Eisendraht (Blumendraht). Zur Ueberführung in das Bromid wird das Bromür mit dem doppelten Gewicht Brom in evacuirten Röhren 6 Stunden auf 170—200° erhitzt. Das Bromid bildet sechseitige Tafeln, ist sehr hygroskopisch, löslich in Alkohol und Aether, und zerfällt beim Erhitzen in Bromür und Brom.

I. Nitrobenzol. A) 10 g Nitrobenzol, 3 g Eisenbromid und 4.3 ccm Brom wirken bei 30stündigem Erhitzen auf 120° nach folgender Gleichung auf einander ein: $3C_6H_5NO_2 + 6Br = 2C_6H_4BrNO_2$ (*m*-Nitrobenzol) + $C_6HBr_4.NH_2$ (Tetrabromanilin, Sdp. 114.5°) + $2H_2O$. Die Bildung des Tetrabromanilins ist auf reducirende Wirkung des Bromwasserstoffs zurückzuführen; letztere wird umgangen, wenn man die Bromirung bei 60—70° vornimmt. B) 10 g Nitrobenzol, 13.8 g Brom, 2 g gepulvertes Eisenbromür gaben unter gleichen Bedingungen wie A auch dasselbe Resultat. C) 10 g Nitrobenzol. 13 g

[7*]

Brom und 1 g Eisenchlorid gaben nach 12stündiger Digestion bei 60—70° eine nahezu theoretische Ausbeute an *m*-Bromnitrobenzol. Bei dieser Reaction wird das Eisenchlorid in das Bromid verwandelt und giebt sein Chlor fast völlig als Chlorwasserstoff ab, so dass, wenn man soviel Eisenchlorid nimmt, als der Gleichung $C_6H_5NO_2 + Br_2 + \frac{1}{3}FeCl_3 = C_6H_4BrNO_2 + ClH + \frac{1}{3}FeBr_3$ entspricht, fast nur Chlorwasserstoff entweicht. — Aus *m*-Bromnitrobenzol (14 g), Brom (11.2 g) und Eisenchlorid (4 g) erhält man in 12 Stunden bei 75—80° *p*-Dibromnitrobenzol (Schmp. 85.5°).

II. Nitrotoluole. A) *p*-Nitrotoluol (10 g) wurde mit 2.5 g Eisenbromid oder besser 1 g Bromür und 11.7 g Brom 4—5 Stunden auf 70° erwärmt: man erhält *o*-Brom-*p*-Nitrotoluol ($CH_4:Br:NO_2 = 1:2:4$; Sdp. 77.5°), welches durch Oxydation mit Salpetersäure (bei 130—140°) in *o*-Brom-*p*-Nitrobenzoesäure übergeführt wird; die Säure bildet breite Nadeln, sublimirt schon von 155° an, schmilzt bei 163—164°, ist leicht in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser löslich, liefert ein wasserfreies, lichtempfindliches Silbersalz, und wird durch Zinn und Salzsäure zu *m*-Bromanilin (und Kohlensäure) reducirt. Ist im letzterwähnten Fall das angewandte Eisenbromür Wasser- und Oxydhaltig, so wird *p*-Nitrobenzylbromid erhalten. Werden 8 g Brom-*p*-Nitrotoluol mit Brom und 2 g Eisenbromür 10 Stunden auf 90° erhitzt, so resultirt α -Dibrom-*p*-Nitrotoluol ($CH_3:Br:NO_2:Br = 1:2:4:6$) vom Schmp. 57—58°, und daneben Tetrabromtoluidin vom Schmp. 225—226°. B) *m*-Nitrotoluol (10 g) Eisenbromür (2.5 g) und 12.6 g Brom liefern in 10 Stunden bei 70° α -Brom-*m*-Nitrotoluol (Schmp. 78°) und in grösserer Menge ausserdem ein flüssiges Gemisch von letzterer Verbindung mit *p*-Brom-*m*-Nitrotoluol (Schmp. 31—32°). C) Das aus *o*-Nitrotoluol, Eisenbromid u. s. w. erhaltenen Bromproduct erstarrte partiell bei —20°.

III. α -Nitronaphtalin giebt mit und ohne Eisenbromid dasselbe Bromnitronaphtalin vom Schmp. 122.5°.

IV. Benzol. Werden in 30 g Benzol und 5 g Eisenchlorid $3\frac{1}{2}$ Mol. Brom unter Kühlung getropft, so erhält man symmetrisches Tetra- neben unsymmetrischem Tribrombenzol (Schmp. 175° resp. 44°) und *p*-Dibrombenzol (89°). Durch Eintröpfeln von Benzol in überschüssiges, mit etwas Eisenchlorid versetztes Brom bildet sich Tribrombenzol. — In einer Schlussbemerkung erklärt Verfasser die Wirkung des Eisenchlorids etwa wie folgt: Eisenchlorid für sich wirkt nicht auf Benzol; ist aber zugleich Brom vorhanden, so löst sich ein Chloratom vom Eisen los und tritt mit einem Wasserstoff des Benzolkerns zusammen, weil gleichzeitig, indem sich die Brommoleküle spalten, die Atome desselben, die freiwerdenden Affinitäten des Eisens und Benzols sättigen können. Verfasser verbreitet sich schliesslich über

den orientirenden Einfluss, den die übrigen Substituenten am Benzolkern bei Eintritt des Broms ausüben. (Vergl. auch das folg. Ref.)

Gabriel.

Eisenchlorid als Jodüberträger von Lothar Meyer (*Ann.* 231, 195—196). Im Anschluss an die vorangehend referirten Versuche wurden in einer evacuirten Röhre Benzol, Jod und Eisenchlorid im Verhältniss $C_6H_6 + J_2 + \frac{1}{3}FeCl_3$ einige Stunden im Wasserbad erhitzt; es entstand Chlorwasserstoff und Jodbenzol (und Dijodbenzol?), so dass die Reaction voraussichtlich nach der Gleichung $3C_6H_6 + 3J_2 + FeCl_3 = 3C_6H_5J + 3HCl + FeJ_2 + J$ verlaufen ist.

Gabriel.

Ueber einige Verbindungen des Acetamids mit Metallchloriden von G. André (*Compt. rend.* 112, 115—118). Trägt man in eine Lösung von 10 g Acetamid in ca. 40 ccm Alkohol trocknes oder krystallisirtes Kupferchlorid ein und concentrirt die Lösung im Vacuum, so entstehen grüne Krystallwarzen der Verbindung $(C_2H_5NO)_2CuCl_2$, welche bei 100° unter Acetamidabgabe hellgrün wird, bei 130° sich schwärzt und gegen 150° schmilzt. In analoger Weise werden erhalten: $(C_2H_5NO)_2CdCl_2$ als krystallinischer Niederschlag, ferner C_2H_5NO , $HgCl_2$, vom Schmp. 125° (die Lösung muss vor dem Einstellen ins Vacuum mit Aether versetzt werden), einmal wurde der Körper $3(C_2H_5NO) \cdot HgCl_2$ erhalten. Die Nickel- resp. Cobaltverbindungen haben die Formel $(C_2H_5NO)_2RCl_2 + H_2O$ ($R = Ni$ resp. Co) und bilden grüne resp. blaue krystallinische Niederschläge, von denen letzterer gegen 62° schmilzt.

Gabriel.

Ueber Jodaldehyd von P. Chantard (*Compt. rend.* 102, 118 120). Jodaldehyd lässt sich gemäss der Gleichung $5(C_2H_4O) + J_4 + HJO_3 = 5C_2H_3JO + 3H_2O$ leicht und reichlich bereiten, wenn man einen 2 L.-Kolben mit 50 g Jod, 20 g krystallisirter Jodsäure und 150 ccm einer 30procentigen wässrigen Aldehydlösung beschickt und dann verschliesst. Das Jod ist im Winter nach 8, im Sommer nach 3—4 Tagen verschwunden; man fügt nunmehr ca. $\frac{1}{2}$ L. Wasser hinzu, wodurch 2 Schichten entstehen; die untere wird isolirt, mit Aether gemischt, mit Quecksilber von Jod befreit, und hinterlässt nach Verjagen des Lösungsmittels den Jodaldehyd nahezu farblos. Er bildet eine ölige Flüssigkeit, schwärzt sich am Lichte, zerfällt schon bei 80° , erstarrt noch nicht bei -20° , greift die Augen und Athmungswerkzeuge an, hat die Dichte 2.14 bei 20° , ist löslich in den üblichen Lösungsmitteln, wird von Wasser selbst bei langer Berührung nicht zersetzt, bildet kein Hydrat, liefert eine Natriumbisulfidverbindung, giebt mit Alkalien Jodoform, mit Ammoniak Oxydine (am leichtesten Oxytrialdin C_6H_4NO und Oxyptaldin $C_{10}H_{15}NO$, mit nascirendem Wasserstoff Aldehyd, verbindet sich mit Aminen zu $CH_3CH(C_6H_5NH)_2$,

und verwandelt sich, in ätherischer Lösung mit Cyankalium behandelt, in Cyanaldehyd $C_2H(CN) \cdot COH$, eine um 100° siedende Flüssigkeit.

Gabriel.

Untersuchungen über Aetherbildung durch doppelte Umsetzung. Bildung der wahren Nitrosoäther des Aethylenalkohols und des Trimethyloarbinols von G. Bertonni (*Gazz. chim.* XV, 1885, 351—360). Der dem Nitroäthylen Semenow's (*Zeitschr. für Chem.* 1864, 129) isomere Nitrosoäther des Aethylenalkohols $CH_2 \cdot ONO \cdots CH_2 \cdot ONO$ wird erhalten, wenn man Glycol im geringen Ueberschuss zu dem Trinitrit des Glycerins hinzufügt. Man erhält ca. 64 pCt. des angewandten Glycols. Die neue Verbindung ist eine bewegliche, leicht gelb gefärbte, nicht explosive Flüssigkeit, die schon bei gewöhnlicher Temperatur zum Husten reizende und stark giftige Dämpfe ausströmt. Bei 0° hat sie das spec. Gew. 1.2156 und siedet ohne Zersetzung bei $96-98^\circ$. In analoger Weise wird aus Trimethylcarbinol und dem Trinitrit des Glycerins, das Nitrat des Trimethylcarbinols erhalten. Es ist eine sehr bewegliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.8915 bei 0° und siedet zwischen $62.8-63.2$. — Tscherniak, der dieselbe Verbindung durch Einwirkung von Silbernitrit auf tertiäres Butyljodid neben Nitrobasen erhielt, giebt den Siedepunkt seines wohl nicht ganz reinen Productes zu $76-78^\circ$ an.

Domstedt.

Beitrag zum Studium der Aetherbildung durch doppelte Umsetzung. Bildung des Nitrosoäthers des Allylalkohols von Giacomo Bertonni (*Gazz. chim.* XV, 1885, 361—370). Der Nitrosoäther des Allylalkohols wird erhalten, wenn man Glycerintrinitrit in mit Eis gekühlten Allylalkohol in molekularen Mengen eingiesst. Das Reactionsproduct wird vorsichtig aus dem Wasserbade destillirt und das unter 50° übergehende aufgefangen. Das mit verdünntem Alkali und dann mehrfach mit Wasser gewaschene Product wird mit wasserfreiem Kalknitrat getrocknet und durch Destillation gereinigt. — Das Allylnitrat ist eine bewegliche, hellgelbe Flüssigkeit von an Allylalkohol erinnerndem Geruch, spec. Gew. 0.0546 bei 0° und siedet bei $43.5-44.5^\circ$. — Auf 100° erwärmt explodirt es, weshalb auch bei seiner Destillation das Wasserbad nicht zum Sieden erhitzt und nicht bis auf den letzten Tropfen destillirt werden darf. — Die Eigenschaften des reinen Products stimmen wenig überein mit den Angaben Brackebusch's (*diese Berichte* VII, 225). Durch Kochen mit Methylalkohol in äquivalenten Mengen wird der Aether fast vollkommen in Methylnitrit und Allylalkohol umgesetzt. — Bei der Darstellung und Reinigung des Aethers wurde ein Oel beobachtet, welches nach einigen Stunden krystallinisch erstarrte; dasselbe wird vom Verfasser als Nitroallylnitrit $CH_2 \cdot NO_2 \cdots CH \cdot NO_2 \cdots CH_2 \cdot ONO$ ausgesprochen. Die Verbindung wird auch er-



halten, wenn man durch abgekühltes Allylnitrit nitrose Dämpfe streichen lässt, bis die ganze Masse krystallinisch erstarrt. Mit wasserfreiem Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet erhält man die Substanz in Form farbloser, glänzender Krystalle, die sich an feuchter Luft unter Mitwirkung des Lichtes bald zersetzen. Beim Erwärmen auf 110° erweichen sie und detoniren bei $115-120$.

Deunstedt.

Ueber den Propiopropionsäureäthyläther von Adolf Israel (*Ann.* 281, 197—234). Durch Einwirkung von Natrium auf Propionsäureäthyläther, welcher am besten nach Sestini (*Jahresb. f. Chem.* 1871, 587) bereitet wird, bei 99.1° (corr.) siedet und die Dichte 0.8900 bei $+19^{\circ}$ aufweist, erhielt Verfasser 15—19 pCt. Propiopropionsäureäther, $C_8H_{14}O_3$, (Propionylpropionsäureäther von Oppenheim und Hellon, *diese Berichte* X, 699) als eine höchst aromatische, bei 199° (corr.) siedende Flüssigkeit von der Dichte 0.9870 bei 15° ; daneben tritt ein constant bei 76.5° (corr.) siedendes Gemisch von $\frac{3}{5}$ Theilen Alkohol und $\frac{2}{5}$ Theilen Propionsäureäther auf, und eine bei $250-255^{\circ}$ siedende Fraction ist der Analyse zufolge zweifachäthylirter Propiopropionsäureäther, $C_{12}H_{22}O_3$. Lässt man 10 g Propiopropionsäureäther mit der $2\frac{1}{2}$ fachen Menge concentrirtem Ammoniak 6 Tage unter wiederholtem Schütteln in Berührung, so resultirt ein wasserunlösliches Oel (2 g) und eine wasserlösliche Verbindung; ersteres riecht krausemünzeähnlich, hat die Dichte 0.9774 bei 15° , ist ein Amid, $C_8H_{15}NO_2 (= C_8H_{14}O_3 + NH_3 - H_2O)$, und verwandelt sich durch verdünnte Salzsäure oder Essigsäure in Ammoniak und Propionsäureäther; letztere bleibt nach dem Verdunsten der Lösung und Auswaschen mit Aether als weisse, krystallinische, bei 75° schmelzende Substanz zurück, ist äusserst hygroskopisch, scheint ein Gemenge von $C_6H_{11}NO_2 (= C_8H_{14}O_3 + NH_3 - C_2H_6O)$ mit $C_6H_{12}N_2O (= C_8H_{14}O_3 + 2NH_3 - C_2H_6O - H_2O)$ zu sein und liefert bei der Zersetzung mit Natronkalk eine nach Nicotin riechende Base. — Wenn man in ein Gemisch von je 11 Theilen Aether und Propiopropionsäureäther 11 resp. 22.5 Theile Brom unter Kühlung tröpfelt, so resultirt Mono- resp. Dibrompropiopropionsäureäthyläther in Form gelblicher, stechend riechender, zu Thränen reizender Flüssigkeiten vom spec. Gewicht 1.337 resp. 1.611 bei 15° . — Eine Lösung des Monobromäthers in 5 Theilen Aether wurde unter Kühlung mit Natrium versetzt, 24 Stunden stehen gelassen, die Flüssigkeit im Wasserstoffstrom filtrirt und vom Alkohol befreit; der dünnflüssige Rückstand destillirte zwischen $245-254^{\circ}$, und der daraus abgeschiedene, bei $240-260^{\circ}$ übergehende Antheil entsprach der Formel $C_{16}H_{24}O_6$. Aus dem Dibromäther war weder bei analoger Behandlung mit Natrium, noch mit Natriumamalgam und Wasser ein fassbares Product zu erzielen; mit alkoholischem Ammoniak unter Kühlung zusammen-

gebracht, scheidet er Bromammonium ab und die Lösung enthält ein wasserunlösliches, ätherlösliches Oel, welches über Schwefelsäure zu einer gelben Masse erstarrt und (nach Abzug der nicht entfernbaren Menge Bromammoniums) bei der Analyse auf die Formel $C_8H_{12}(OH)(NH_2)O_3 (= C_8H_{12}Br_2O_3 + 3NH_3 + H_2O - 2NH_4Br)$ stimmte. — Natriumhydratlösung spaltet den Propiopropionsäureäther unter vorübergehender Rothfärbung in Diäthylketon und Alkohol, und durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Jodäthyl entsteht nicht Aethylpropiopropionsäureäther, sondern es treten die Zersetzungsproducte des letzteren mit Alkohol, nämlich Propionsäureäther und Methyläthylessigsäureäther (Siedepunkt 132° , Dichte 0.877 bei 15° ; vergl. *diese Berichte* VIII, 1037) auf: $C_8H_{13}(C_2H_5)O_3 + C_2H_5O = C_3H_5(C_2H_5)O_2 + C_5H_9(C_2O_5)O_2$; man erhält aber die gewünschte Aethylverbindung, wenn man in einer Mischung von 10 g Propiopropionsäureäther und 40 g Benzol 1.4 g Natrium löst, zu dem entstandenen festen Kuchen 9.5 g Jodäthyl fügt und 1— $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbad erwärmt; aus dem resultirenden Oel wurde neben unverändertem Aether hauptsächlich Aethylpropiopropionsäureäther vom Siedepunkte $205-207^\circ$ uncorr., der Dichte 0.966 bei 15° und pfefferminzähnlichem Geruche gewonnen und daneben eine höhere Fraction ($225-240^\circ$) isolirt, welche wahrscheinlich aus mehrfach äthylirtem Aether besteht. — Bei der Einwirkung von verschiedenen Natriumalkoholaten (Methyl, Aethyl, Propyl) auf Propiopropionsäureäther, welche sowohl mit Ueberschuss des betreffenden Alkohols als auch in alkoholfreiem Zustand zur Verwendung kommen, ergab sich: 1) dass Aether der Propionsäure entstehen und zwar hauptsächlich der Aether des im Ueberschuss neben dem Alkoholat vorhandenen Alkohols, sodann in geringerer Menge, aber stetig Propionsäureäthyläther; 2) dass das Natrium sich nahezu unverändert im Rückstand als Alkoholat vorfindet in den Fällen, in welchen weitere Zersetzungsproducte, wie Ketone und Kohlensäure nicht oder nur spärlich auftreten; das Natriumalkoholat theiligt sich hiernach anscheinend gar nicht an der Zersetzung des Propiopropionsäureäthers: in der That zeigten weitere Versuche, dass der Aether durch Alkohol allein nicht zersetzt wird, wohl aber seiner ganzen Menge nach zerfällt, wenn kleine Mengen Alkoholat vorhanden sind.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diäthylacetessigäther von S. William James (*Ann.* 881, 235—244). Während Phosphorpentachlorid und Methylacetessigäther ein Monalkylcrotonsäurechlorid liefert (vergl. Rücker, *diese Berichte* XIII, 431; X, 1954), erhält man nach dem Verf. aus einem Dialkylacetessigäther hauptsächlich ein Mono- und Dichlorsubstitutionsproduct neben wenig eines Monoalkylchlorcrotonsäureäthers. — 225 g Phosphorpentachlorid und

100 g Diäthylacetessigäther wurden 5 Stunden am Rückflusskühler langsam erhitzt, wobei viel Salzsäure und Chloräthyl entwich; die entstandene Flüssigkeit schied beim Erkalten überschüssiges Pentachlorid aus, wurde von diesem durch Abgiessen und von Tri- und Oxychlorid durch Erhitzen auf 120° befreit, darnach mit Wasserdampf destillirt und das Uebergehende in 3 gleichen Antheilen (I—III) aufgefangen. I siedet unter Zersetzung bei $200-220^{\circ}$ und besteht wesentlich aus Monochlordiäthylacetessigäther, $C_{10}H_{17}O_3Cl$, welcher angenehm riecht, sich nicht mit Wasser, aber mit Aether, Alkohol und Benzol mischt und die Dichte 1.063 bei 15° zeigt; III enthält wesentlich Dichlordiäthylacetessigäther, $C_{10}H_{16}O_3Cl_2$, ein gelbliches, angenehm riechendes Oel, welches unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Aether mischbar ist, die Dichte 1.155 bei 15° zeigt und sich beim Destilliren stark zersetzt; II enthält ein Gemisch der Mono- und Dichlorverbindung und möglicherweise ausserdem Aethylchlorcrotonsäure. Die zu allerletzt, nach III übergehende Fraction scheint zur Hälfte aus Trichlordiäthylacetessigäther zu bestehen. — Wenn man 4.2 g Natrium in 40 g Methylalkohol löst, mit 40 g des Monochloräthers versetzt, zunächst auf dem Wasserbad kocht und dann 3 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt, so erhält man Oxymethyldiäthylacetessigäther, $CH_2(OCH_3).C(OC_2H_5):C(C_2H_5)CO_2C_2H_5$, eine angenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom Siedepunkt $185-190^{\circ}$, und Oxymethyl-methyläthylacetone, $CH_3O.CH_2.CO.C(CH_3)(C_2H_5)H$, ein acetalähnlich riechendes Fluidum vom spec. Gewicht 0.855 bei 20° , welches statt des erwarteten Oxymethyldiäthylacetons auftritt, indem wahrscheinlich in letzterem durch den überschüssigen Methylalkohol ein Aethyl durch Methyl ersetzt wird. — Aus dem Dichloräther (50 g) entstehen bei analoger Behandlung mit 9.5 g Natrium in 70 g Methylalkohol, sehr wenig Dioxymethyldiäthylacetessigäther, $CH(OCH_3)_2.C(OC_2H_5):C(C_2H_5).CO_2C_2H_5$ (ein bei ca. 195° siedendes, angenehm riechendes, wasserunlösliches Oel, und Dioxymethyldiäthylacetone, $CH(OCH_3)_2.CO.CH(C_2H_5)$, welches bei 134° siedet, wasserunlöslich ist, die Dichte 0.886 bei 15° zeigt und wie das vorher erwähnte Keton sich mit Natriumbisulfit nicht verbindet. — Concentrirtes Ammoniak wirkt auf Diäthylacetessigäther selbst bei 130° nicht ein, bei $190-200^{\circ}$ bilden sich Ammoniumcarbonat und Diäthylacetone (Siedep. $135-137^{\circ}$). Gabriel.

Ueber die Synthese des Acetessigäthers aus Cyanacetone
 von S. William James (*Ann.* 281, 245—248). Verfasser konnte Acotessigäther resp. dessen Zersetzungsproducte (Acetone) weder durch Einwirkung von Salzsäure, noch von Natronlauge auf das Umsetzungsproduct von Monochloracetone und Cyankalium in alkoholischer Lösung gewinnen und hält daher die betreffenden Angaben von Matthews

und Hodgkinson (*diese Berichte* XV, 2679) für irrthümlich. Cyanacetone beschreibt der Verf. als eine dunkelbraune, syrupartige, widerlich riechende, in heissem Wasser lösliche, beim Erkalten sich wieder ausscheidende Masse; er vermochte Matthews und Hodgkinson's Cyanid vom Siedepunkt 120—125° nicht aufzufinden. — Zur Darstellung von Chloracetone ist die Benutzung von Sulfurylchlorid nicht zu empfehlen: man erhält aus 13 g Aceton nur 5 g Chloracetone, während ein grosser Theil des Ketons gar nicht, ein anderer zu hoch chlorirt wird.

Gabriel.

Versuche zur Synthese von Körpern der Harnsäurereihe (II) von Robert Behrend (*Ann.* 231, 248—256). Verf. vermochte nicht Hydroxyxanthin (*diese Berichte* XVIII, Ref. 545) durch Wasserentziehung in Xanthin überzuführen; ebensowenig liess sich Wasser abspalten aus Methylhydroxanthin, welches man wie folgt bereitet. Methyluracil (l. c. 544) wird, mit Schwefelkohlenstoff übergossen, bromirt, das sich absetzende (rothe) Additionsproduct durch Erwärmen auf 100° in (farbloses) Brommethyluracil übergeführt, und letzteres durch concentrirtes wässriges Ammoniak bis 150° in Amidomethyluracil, $C_5H_5(NH_2)N_2O_2$, verwandelt, welches aus Wasser in atlasglänzenden Blättchen (mit 1 Mol. Krystallwasser) aus Alkohol in rhombischen Blättchen anschießt, sich bei 250° ohne Schmelzung zersetzt, ein mit 1 H₂O monosymmetrisch krystallisirendes Chlorhydrat, ($a:b:c = 1.6289:1:2.3448$; $\beta = 52^\circ 57'$; $pm \infty P, oP, \infty P, +P$), und ein hellgelbes, nadelförmiges, mit 2 H₂O krystallisirendes Chloroplatinat bildet. Die wässrige Lösung des Chlorhydrates giebt mit Kaliumcyanat versetzt Methylhydroxyxanthin, $C_5H_5N_2O_2NH \cdot CO \cdot NH_2 + 2H_2O$, in nadelförmigen Prismen, welche bei 150—160° das Wasser schnell und völlig verlieren. in kaltem Wasser schwer, in Alkohol nahezu unlöslich sind. sich in Ammoniak und fixem wie kohlensaurem Alkali lösen und mit Essigsäureanhydrid bei 160—170° Kohlensäure, wahrscheinlich Acetamid und ferner ein Acetylderivat des Methylamidouracils, $C_7H_9N_3O_3 + \frac{1}{2}H_2O$, geben. Letzteres krystallisirt in Nadeln (rhombisch, $a:b:c = 0.5534:1:?$; $\infty P, oP$), zersetzt sich ohne Schmelzung bei 200—220°, löst sich in Alkalien und entsteht auch aus Essigsäureanhydrid und Methylamidouracil. — Zur Darstellung des Trimethyluracils erhitzt Verf. das bei 180° getrocknete Kalisalz des Methyluracils mit 3 Theilen Jodmethyl auf 150°, verjagt darnach das überschüssige Jodmethyl, versetzt mit Soda, trocknet bei 110°, zieht mit kaltem Chloroform¹⁾ aus, verdunstet letzteres und extrahirt den Verdunstungsrückstand mit Alkohol, wobei Trimethyluracil in Lösung geht, welches man aus Alkohol reinigt.

Gabriel.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, Ref. 544, Z. 15 v. u. lies »leichter lösliches« statt »nicht lösliches«.

Ueber Reisstärke. Ueber die Beziehung zwischen ihr und der Menge der bei der Conversion gebildeten Dextrose; einige Untersuchungen über die Zusammensetzung der Amylocellulose und über eine in ihr gefundene fette Materie von Livio Sostegni (Gazz. chim. XV, 1885, 376—384). Bekanntlich zeigen die Mengen von Dextrose, welche man durch die Einwirkung verdünnter Säuren auf die Stärke erhält, sehr beträchtliche Schwankungen nach den Angaben der verschiedenen Autoren. — Aus einer ganzen Reihe sorgfältig angestellter Versuche mit reiner Reisstärke findet der Verfasser im Durchschnitt das Verhältniss der Stärke zum erhaltenen Zucker wie 93.2:100. Salomon (*Journ. f. pract. Chem.* N. F. 25. 348 und 26, 342) findet für Reisstärke das Verhältniss 93.5:100. — Nach Naegeli enthält die Reisstärke zwei verschiedene Substanzen, die Granulose und die Amylocellulose; doch schwanken über diesen Punkt, namentlich auch über die Mengenverhältnisse der beiden Substanzen, die Angaben der verschiedenen Autoren. — Zur Gewinnung der Amylocellulose verfährt der Verfasser in folgender Weise: Man lüsst einprocentige Salzsäure während 6—8 Stunden bei einer Temperatur von 80—85° einwirken. Sobald Jod keine Reaction mehr giebt, wird die abgeschiedene weisse, flockige Materie auf einem Asbestfilter gesammelt und mit siedendem Wasser gewaschen. Man trocknet zunächst über Schwefelsäure, dann bei 100—110°, wobei sich die Substanz nur wenig gelb färbt. — Nach kurzer Zeit, besonders wenn sie nicht vollkommen trocken ist, nimmt sie einen ranzigen Geruch an, Mit Aether lässt sich eine weisse, fette Substanz ausziehen, die, sich selbst überlassen, sich bald zersetzt. Aus der ursprünglichen Stärke lässt sich diese Substanz nicht ausziehen. Sie schmilzt bei 47—48°. Wird mit alkoholischem Kali verseift und die Seife mit Schwefelsäure zerlegt, schmilzt sie bei 50—51°. Man erhält 15—20 pCt. der mit Aether behandelten Masse. — Die ausgeführten Analysen beweisen, dass die betreffende Materie zum grössten Theil aus fetten Säuren gebildet ist. Die Gegenwart dieser fetten Substanz hält der Verfasser besonders in physiologischer Beziehung von Wichtigkeit, da man zweifelhaft ist, ob derartige Substanzen in der That aus der Stärke stammen oder aus der Cellulose oder aus den Substanzen, welche jene einhüllen oder sie begleiten. Die bei der Behandlung mit Aether zurückgebliebene Masse, in trockenem Zustande mehr oder weniger dunkel gefärbt, enthält 1—1.5 pCt. Asche, löst sich beim Erwärmen leicht in zweiprocentiger Kalilauge unter theilweiser Zersetzung. Beim Behandeln mit verdünnten Säuren liefert sie Zucker im Verhältniss von ca. 98.5:100. — Die Analyse, mit Abzug der Asche, ergab:

$$C = 45.08, \quad H = 6.69, \quad O = 48.23 \text{ pCt.}$$

Cellulose hat die Zusammensetzung:

$$C = 44.44, \quad H = 6.17, \quad O = 49.30 \text{ pCt.} \quad \text{Dumas u. St.}$$

Ueber die Bestimmung diastatischer Wirkung von J. R. Duggan (*Amer. Chem. Journ.* 7, 306). Aus den Bestimmungen des Verfassers ergibt sich, dass durch Zusatz von 20 Theilen Natronhydrat zu 1000000 Theilen Stärkekleister die Wirkung der Diastase auf 26 pCt. der gegen neutrale Stärke geübte reducirt wird; vermehrter Alkalizusatz hebt die Wirkung ganz auf; ebenso genügt es, den Kleister mit 0.003 pCt. Schwefelsäure zu versetzen, um die Umwandlung in Zucker merklich zu verringern. Die Menge der umgewandelten Stärke wächst proportional der Zeit der Einwirkung der Diastase und erfährt langsamere Zunahme erst dann, wenn über ein Drittel der Stärke zu Zucker geworden ist. Die Menge der erzeugten Maltose wächst bis zu einer bestimmten Grenze proportional mit der angewandten Malzlösung; 5 ccm der letzteren verwandelten die 4.7fache Menge Stärke als 1 ccm, 7 ccm nur noch das 5.8fache. Zu dem Versuche wurde Arrowroot-Stärke verwendet, die Zuckerbestimmung geschah mit Fehling's Lösung.

Schertel.

Beiträge zum Studium der Alkaloide; über die Untersuchung und Bestimmung der Basen der Pyridin- und Chinolinreihe von Oechsner de Coninck (*Bull. soc. chim.* XLIV, 617—623). Der hauptsächlichste Inhalt dieser Mittheilungen geht über frühere Veröffentlichungen des Verfassers (*diese Berichte* XVI, 796 und 2862) nicht hinaus. Es wurde constatirt, dass in einem Gemenge der Chloroplatinate von α - und β -Lutidin das letztere durch Behandeln mit kochendem Wasser vollständig in das modificirte Salz, das α -Lutidin in das Doppelsalz, $(C_7H_9NCl)_2PtCl_2 + (C_7H_9N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, verwandelt werde, und dass letzteres durch eine erneute Behandlung mit kochendem Wasser gleichfalls in modificirtes Salz übergehe. — Verfasser hat festgestellt, dass die Basis, welche er in den Destillationsproducten der Mansfelder bituminösen Schichten gefunden hat, α -Picolin sei. Auch die Goldchloriddoppelsalze der Pyridinbasen bilden modificirte Salze; dargestellt wurden $(C_7H_9NCl)_2AuCl_3$, $C_7H_9N \cdot AuCl_3$ und das Sesquisalz, $2(C_7H_9N \cdot HCl) + 3AuCl_3$. Die Platinchloriddoppelsalze der Chinolinbasen müssen zur Reinigung stets mit kochendem Wasser behandelt werden. Ihre Chamoisfarbe verändert sich dadurch in Orange, ihr Schmelzpunkt erniedrigt sich. Das Platindoppelsalz der Dihydropyridine wird bereits durch Behandlung mit lauwarmem Wasser modificirt.

Schertel.

Ueber einige neue Bestandtheile der Atropa Belladonna von Hermann Kunz (*Arch. Pharm.* (3), 28, 721—735). Neben den eigentlichen Belladonna- und Hyoscyamusalkaloiden findet sich das in Wasser lösliche Bilineurin oder Cholin, $C_5H_{15}NO_2$, sowohl in der Belladonna als im Hyoscyamus vor. Die Menge der ersteren beträgt für Extractum Belladonnae ca. 1.8 pCt., für Extractum Hyoscyami

ca. 0.5 pCt., die des letzteren für Belladonnaextract ca. 1 pCt., für Hyocyamusextract ca. 3 pCt. Die in alkalischen Lösungen des Extractum Belladonnae auftretende Fluorescenz wird durch die in allen Theilen der genannten Pflanze sich findende Chrysatropasäure, $C_{12}H_{10}O_4$, bedingt; neben dieser kommt noch in geringer Menge Leukatropasäure, $C_{17}H_{22}O_5$, vor. Im aus Kraut bereiteten Belladonnaextract tritt normale Bernsteinsäure bis zu 0.6 pCt. auf.

Proskauer.

Ueber das wirksame Princip der Herbstzeitlose, dessen geeignetste Darstellung, Eigenschaften und Reactionen von C. J. Bender (*Pharm. Centralh.* 26, 291—293). Der Samen der Herbstzeitlose wurde mit 95procentigem Alkohol zweimal heiss extrahirt, die colorirten Flüssigkeiten wurden dann behufs Vertreibung des Alkohols destillirt, die Rückstände mit Wasser aufgenommen und mit Petroleumäther ausgeschüttelt, wobei das Fett entfernt wurde. Nach der Trennung der wässerigen Extractlösung von der Fettpetroleumätherlösung wurde erstere filtrirt und das Filtrat mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformcolchicinlösung behandelte Verfasser mit Bicarbonat und unterwarf dieselbe dann zur Entfernung des Lösungsmittels der Destillation. Aus $48\frac{1}{2}$ kg Samen wurden 276 g Rohcolchicin (d. i. 0.569 pCt. des lufttrocknen Samens) erhalten. Zur Reinigung des Rohcolchicins wurde dasselbe in Wasser gelöst und die Lösung mit Weinsäure versetzt; nach Filtration wurde mit Chloroform das Colchicin ausgezogen und dasselbe nach der Trennung der Chloroformlösung von der aufschwimmenden, gefärbten, sauren Flüssigkeit durch Behandlung der ersteren mit Bicarbonat, Filtration, Abdestilliren des Chloroforms und längeres Austrocknen unter wiederholt vorgenommenem Zerreiben der jeweilig chloroformärmer gewordenen Massen zuletzt in Form eines nur schwach gelb gefärbten amorphen Pulvers gewonnen. Ein farbloses Präparat herzustellen, gelang nicht, weil sich das in Spuren anhaftende Colchicoresin nicht vollständig vom Colchicin trennen lässt. Jedenfalls dürfte die Herstellung eines farblosen Präparates aus frischen Zwiebeln gelingen. Das Colchicin schmilzt bei 145° und geht mit Säuren keine Verbindungen ein; seine Verbindung mit Gerbsäure ist keine constante. — Die von Dragendorff vorgeschlagene Farbenreaction auf Colchicin mit Salpeter- und Schwefelsäure ist schärfer und anhaltender, als die mit Salpetersäure allein. Sehr empfindlich und charakteristisch ist die Reaction mit Eisenchlorid, indem dadurch Grünfärbung entsteht. — Verfasser fand für das nach obiger Methode dargestellte Colchicin die Zusammensetzung $C_{17}H_{23}NO_6$.

Proskauer.

Untersuchung der Blätter von *Hydrangea Thunbergii* Sieb. (Saxifrageae) von K. Tamba (*Arch. Pharm.* (3) 28, 823—825). Die Blätter der in Japan heimischen Pflanze, durch einen charakteristischen

Geschmack ausgezeichnet, wurden mit Wasser unter Zusatz von wenig Soda ausgekocht, der filtrirte Auszug mit Schwefelsäure versetzt und der sich hierbei bildende Niederschlag langsam getrocknet. Aus letzterem gelang es mit siedendem Aether einen weissen, krystallinischen Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_9O_3$ und dem Schmelzpunkt 128° zu isoliren; die Verbindung reagirt neutral, liefert ein Acetyl-derivat vom Schmelzpunkt 109° . Die Darstellung einer Calciumverbindung mit einem Gehalte an 17.83 pCt. Calcium gelang ebenfalls; es berechnet sich daraus eine Verbindung von der Formel $(C_{10}H_8O_2)_2Ca$. Beim Kochen mit Kalilauge, Versetzen der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, Ausschütteln mit Aether wurden aus der ätherischen Lösung Krystalle vom Schmelzpunkt 166° erhalten, welche mit Eisenchlorid sich tief violett färben. Wirkt das Kaliumhydrat stärker ein, so scheint sich Protocatechusäure zu bilden.

Proskauer.

Cyclamin und seine Zersetzungsprodukte von A. Hilger (*Arch. Pharm.* (3) 23, 831—832). Bei der Einwirkung von schmelzendem Kali auf Cyclamiretin wurde 1) ein Oel erhalten, dessen Analyse 86.5 und 85.5 pCt. Kohlenstoff, 11.3 und 11.2 pCt. Wasserstoff und 2.2 und 3.2 pCt. Sauerstoff ergab, 2) ein sprödes, dem Colophonium an Aussehen ähnliches Harz, dessen Verbrennung Zahlen lieferte, welche auf die Formel $C_5H_7O_2$ hinwiesen. Bei der trocknen Destillation des Harzes für sich oder mit Zinkstaub resultirte ein Oel von derselben Beschaffenheit, wie das oben erwähnte. Der Rückstand der Kalischmelze, in Wasser gelöst, angesäuert und destillirt, lieferte ein Destillat, in welchem Buttersäure und Ameisensäure nachzuweisen waren. Ein Versuch mit kleinen Mengen Saponin, einem dem Cyclamin sehr nahestehenden Glycoside, ergab bei analoger Behandlung ebenfalls eine geringe Menge eines Harzes, kein flüssiges Oel, keine Ameisensäure, aber Buttersäure.

Proskauer.

Physiologische Chemie.

Ueber die toxische Wirkung der Alkalisalze von Charles Richet (*Compt. rend.* 102, 57—60; Fortsetzung, vergl. diese Berichte XVIII, Ref. 667). Aus seinen Versuchen an Fischen, Tauben und Meerschweinchen stellt Verfasser folgende Tabelle auf, deren

Zahlen die durch das Molekulargewicht dividirt, tödtlichen Minimaldosen pro 1 kg Körpergewicht bedeuten:

	Li	K	Rb	Mittel
Chloride.	0.0131	0.0129	0.0116	0.0125
Bromide.	0.0139	0.0119	0.0084	0.0114
Jodide	0.0121	0.0095	0.0070	0.0097
Mittel:	0.0121	0.0114	0.0093	0.0112

Bei analogen, chemischen Verbindungen, wie z. B. den Alkalisalzen, ist also die tödtliche Dose in Molekulargewichten ausgedrückt, nahezu gleich, doch ist die molekulare Giftigkeit der Chloride etwas geringer als die der Bromide, und die letztere etwas geringer als die der Jodide, sie steigt also mit dem Molekulargewicht. Gabriel.

Ueber die physiologische Wirkung der Lithium-, Rubidium- und Kaliumsalze von James Blake (*Compt. rend.* 102, 128—129). Verfasser findet die tödtliche Dosis pro 1 kg Körpergewicht bei Veneneinspritzung für Lithium resp. Rubidium resp. Kalium zu 0.19 resp. 0.087 resp. 0.047. Diese Zahlen weichen von denen Richet's (*diese Berichte* XVIII, Ref. 667) erheblich ab und zeigen, dass die relative Giftigkeit mit dem Atomgewicht steigt. Gabriel

Ueber die Wirkung des Chlorophylls im Ultraviolett von G. Bonnier und L. Mangin (*Compt. rend.* 102, 123—126). Die Wirkung des Chlorophylls (Absorption von Kohlensäure und Abgabe von Sauerstoff) zeigt sich nicht blos im Licht, sondern auch unter dem Einfluss der ultravioletten Strahlen. Gabriel.

Prüfung einiger Methoden zur Bestimmung der verschiedenen Albuminoide der Kuhmilch und des Einflusses der Fütterung auf die relativen Mengen dieser Albuminoide von S. W. Parr (*Amer. Chem. Journ.* 7, 246—249). Bei diesen Versuchen wurden Casein, Albumin und das dritte Albuminoid (mittels Tannin) bestimmt, wobei sich die Summe derselben stets grösser ergab, als die nach Ritt-hausen's Methode ausgeführte Bestimmung der Gesamalbuminoide. Bei blosser Heufütterung ergab sich der Gehalt der Milch an jedem der drei Eiweissstoffe geringer, als wenn stickstoffreiche Futterstoffe mitgereicht wurden. Schertel.

Antikritische Bemerkungen über Drüsenfunctionen von P. Ehrlich (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1885, 161—165). Gegen Dreser (*diese Berichte* XVIII, 644) bemerkt Verfasser unter anderem,

dass Phenolphthaleïn, Alizarin und Fluoresceïn, die nur in alkalischer Lösung reducierbar sind, in der alkalisch reagirenden Leber ebenso wenig, als in der Niere in Leukoproducte übergeführt werden, dass demnach ihre Nichtreduction in der Niere nicht die saure Reaction der dieselben absondernden Theile der Niere beweist. Herter.

Ein Nachtrag zu den Untersuchungen über die Amidosäuren, welche bei der Zersetzung der Eiweissstoffe durch Salzsäure und durch Barytwasser entstehen von E. Schulze (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 253—259; vergl. diese Berichte XVIII, 444). Die durch Barytwasser aus Conglutin erhaltene optisch unwirksame Glutaminsäure, stimmt, wie Vater auf Veranlassung von P. Groth feststellte, krystallographisch mit der von F. Becke (*Zeitschr. f. Krystallographie* 5, 366) beschriebenen, optisch activen Säure überein. Sie löst sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren in 59.5 Theilen Wasser von 19°. Die (l. c.) angeführten Bestimmungen der specifischen Drehung der activen Glutaminsäure wurden mit einer Lösung ausgeführt, welche 9 g Salzsäure in 100 cem enthielt. — Die durch Salzsäure aus Conglutin erhaltene Asparaginsäure wurde durch die Elementaranalyse identificirt. Das lufttrockene Kupfersalz entsprach der Formel $C_4H_5NO_4Cu + 4\frac{1}{2}H_2O$, das erst bei 100°, dann nach Gaetgens (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 1, 306) bei 150° getrocknete der Formel des wasserfreien Salzes. Das durch Salzsäure aus Kürbisconglutin dargestellte active Leucin löst sich nach sorgfältiger Reinigung erst in 45 Theilen Wasser von 17°. Die aus dem Caseïn und dem Leim gewonnenen Amidosäuren liefern bei der Oxydation Benzoësäure. Herter.

Ueber das Schicksal des Cysteïns und über die Entstehung der Schwefelsäure im Thierkörper von E. Goldmann (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 260—272). Verfasser, welcher auf Anregung von Baumann arbeitete, gab einem Hund, welcher mit 250 g Fleisch und 500 cem Milch ernährt wurde, am 17. November 2.02 g Cysteïn¹⁾ als Chlorhydrat und prüfte den Einfluss desselben auf die Schwefel-ausscheidung im Urin. Der als Schwefelsäure (gepaarte und ungepaarte) und der in anderer Form²⁾ ausgeschiedene Schwefel wurde gesondert bestimmt (in folgender Tabelle als I und II unterschieden).

¹⁾ Dargestellt nach Baumann, diese Berichte XVII, 381.

²⁾ Von Bischoff und Voit (die Gesetze der Ernährung des Fleischfressers 1860, 281) als »unoxydirter«, von Salkowski (*Arch. f. experim. Pathol.* 58, 472) als »neutraler« Schwefel bezeichnet.

Datum	Schwefel-Ausscheidung			Verhältniss I:II
	als Schwefel- säure (I)	in anderer Form (II)	Im Ganzen	
14 + 15 Novbr.	0.3576 g	0.0984 g	0.456 g	1:0.275
18 + 19 »	0.802 »	0.262 »	1.064 »	1:0.326
20 + 21 »	0.35 »	0.076 »	0.426 »	1:0.22

Nach der Einführung des Cystein fand eine etwas stärkere Vermehrung der Schwefelausscheidung statt, als dem Schwefelgehalt desselben entspricht. Ca. $\frac{2}{3}$ des Cystein Schwefels wurden in Form von Schwefelsäure, ca. $\frac{1}{3}$ in anderer Form ausgeschieden. Das Verhältniss von I:II wurde daher während des Versuchs nur unwesentlich verändert. Cystein ging nicht in den Urin über, denn derselbe bildete beim Kochen mit Natronlauge und Bleiacetat kein Schwefelblei; auch Rhodanverbindungen liessen sich durch Eisenchlorid darin nicht nachweisen. — An einem anderen Hund wurde der Einfluss von Chlorbenzol auf die Schwefelausscheidung quantitativ verfolgt. Nach Zufuhr dieser Substanz gewann Jaffé (*diese Berichte* XII, 1096) aus dem Urin eine schwefelhaltige Säure, welche derselbe, analog der von Baumann und Preusse (*diese Berichte* 12, 806, XIV, 2701) nach Fütterung mit Brombenzol erhaltenen und eingehend untersuchten gebromten Verbindung, als Chlorphenylmercaptursäure erkannte. Wie zu erwarten war, wurde daher nach Dosen von 15 g Chlorbenzol (Versuch 1) resp. 15 + 17 g (Versuch 2) eine sehr bedeutende Vermehrung des nicht resp. unvollständig oxydirten Schwefels im Urin beobachtet, dessen tägliche Ausscheidungsgrösse von im Mittel 0.0787 g in Versuch 2 bis auf 0.6690 stieg und in Versuch 1 zehn Tage nach der Chlorbenzolgabe noch nicht zur Norm zurückgekehrt war (Verfasser giebt an, dass die Ernährung des Versuchstieres mit täglich 1 kg käuflichen Hundezwiebacks eine gleichmässige blieb). Der in Form von Schwefelsäure (und Aetherschwefelsäure) ausgeschiedene Schwefel wurde zunächst ebenfalls vermehrt; von im Mittel 0.2084 g stieg er am ersten Tage nach der Chlorbenzolgabe in Versuch 2 auf 0.345, in Versuch 1 auf 0.4552 g; darauf sank er; in Versuch 1 blieb er vier Tage lang subnormal, stieg aber darauf wieder über die Norm, so dass das Mittel der Versuchstage über dem der Normaltage liegt. Das Verhältniss von I:II war während der Versuchstage zu Gunsten von II verändert; von im Mittel 1:0.38 stieg es in Versuch I einmal bis zu 1:1.631, in Versuch II bis zu 1:3.08. Die Vermehrung der Gesamtschwefelausscheidung, welche in

beiden Versuchen hervortrat, zeigt, dass das Chlorbenzol einen gesteigerten Zerfall der Albuminstoffe des Körpers hervorruft. Wahrscheinlich kommt der hier in Form von Mercaptursäure, d. h. eines substituirten Cysteins ausgeschiedene Schwefel unter normalen Verhältnissen zum grösseren Theile ebenso in Form von Schwefelsäure zur Ausscheidung, wie der Schwefel des künstlich eingeführten Cysteins (siehe oben). — Schliesslich überzeugt sich Verfasser davon, dass wochenlang andauernde Fäulniss, welche einen erheblichen Theil der Schwefelsäure des Harns reducirt, die übrigen schwefelhaltigen Substanzen des Hundeharns anscheinend unzersetzt lässt. Herter.

Ueber den Gehalt des Caseins an Schwefel und über die Bestimmung des Schwefels in Proteinsubstanzen von Olof Hammarsten (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 273 — 309). Hammarsten vertheidigt die von ihm bei der Analyse des Caseins erhaltenen niedrigen Schwefelwerthe (*diese Berichte* XVI, 805) gegen Danilewski (*diese Berichte* XVI, 2312) und theilt neue Bestimmungen mit, welche mit seinen früheren gut übereinstimmen. Der Schwefel der Proteinsubstanzen wurde in vergleichender Weise nach folgenden Methoden zu Schwefelsäure oxydirt. No. 1a, alte Liebig'sche Methode: Reines Kalihydrat wird mit $\frac{1}{8}$ Salpeter nach Zusatz von einigen Tropfen Wasser zum Schmelzen erhitzt, nach dem Erkalten die Substanz in den Tiegel gebracht, wieder vorsichtig zum Schmelzen erhitzt unter Umrühren mit dem Spatel und, wenn nöthig, unter Zusatz von mehr Salpeter; No. 1b, die gebräuchliche Modification derselben: Eintragen der mit Soda und Salpeter gemischten Substanz in das schmelzende Gemenge von Aetzkali und Salpeter; No. 2, Hammarsten's Modification der Liebig'schen Methode: Die Substanz wird in Salpetersäure 25 pCt. gelöst und in bedecktem Gefäss auf dem Wasserbade bis zu annähernd vollständigen Oxydation digerirt — zur Oxydation von Leim ist nachträglicher Zusatz von rauchender Salpetersäure nöthig —, der der Hauptmasse nach krystallinische, auf dem Wasserbad getrocknete Rückstand wird in Wasser mit Hilfe von Natriumcarbonat gelöst (auf 1 Theil angewandte Substanz 2 Theile Na_2CO_3), die Lösung im Silbertiegel eingedampft und der bei 150 bis 170° getrocknete Rückstand vorsichtig verbrannt unter allmählichem Zusatz von fein gepulvertem Salpeter; No. 3, Loew's Modification der Piria-Schiff'schen Methode (*diese Berichte* XVII, 50); No. 4, Claesson's Methode (*Oefversigt of Kongl. Vetenskap-Akademiens Förhandlingar* Stockholm, 1880, No. 5, *diese Berichte* XVI, Ref. 1390); No. 5, Mixer-Sauer's Methode (*Zeitsch. f. anal. Chem.* 22, 581) mit der Modification, dass in den verengten Theil des Verbrennungsrohrs zur Erleichterung der Verbrennung dicht zusammengerolltes Platindrahtnetz eingelegt wurde. Bei der Ausfällung und Reini-

gung des Baryumsulfats wurden die Erfahrungen von Fresenius (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 9, 52, 1870) benutzt. Die Ausfällung geschah stets in einer Lösung, welche 1 pCt. Salzsäure enthielt; auf je 100 ccm derselben wurden 5 — 10 ccm einer Chlorbaryumlösung zugefügt, in welcher neben 5 pCt. $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ebenfalls 1 pCt. Salzsäure enthalten war; der gebildete Niederschlag wurde nach 24 Stunden abfiltrirt und auf Grund besonderer Bestimmungen auf je 100 ccm Filtrat 0.5 mg Baryumsulfat als in Lösung verblieben der gewogenen Menge hinzuaddirt. Bei Anwesenheit von Nitraten oder von Chloraten in der Schmelze wurden Salpetersäure und Chlorsäure durch 3 bis 4 maliges Abdampfen zur Trockne nach Zusatz eines grossen Ueberschusses von Salzsäure ausgetrieben. War die Verbrennung mit Hilfe von viel Salpeter geschehen, so wurde der Sulfatniederschlag durch Aufschliessen mit Natriumcarbonat gereinigt. Zur Analyse kam Casein, zum Theil nach Radenhausen und Danilewsky dargestellt durch Fällung der verdünnten Milch mit wenig Salzsäure, Auflösung in wenig Ammoniak, erneute Fällung mit Salzsäure und Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether (Aschengehalt 0.3 resp. 0.25 pCt.), zum Theil nach Hammarsten durch 3 bis 4 maliges Füllen mit Essigsäure erhalten (Asche 0.21 resp. 0.109 pCt.), ferner durch Kochen coagulirtes, mit Globulin etwas verunreinigtes Ovalbumin aus Hühnereiern (Asche 0.559 pCt.) und endlich käufliche Gelatine (Asche 1.74 pCt.). Die Substanzen wurden bei 110—115° getrocknet und der Schwefelgehalt auf aschefreie Substanz berechnet. Folgende Mittelzahlen wurden erhalten:

Methode	1 a	1 b	2	3	4	5
Casein . .	0.770	0.647	0.783	0.729	0.755	0.754 pCt. S
Ovalbumin .	1.67	1.47	1.67		1.62	1.58 » »
Gelatine . .	0.718	0.680	0.747		0.746	0.665 » »

Für Casein ergibt sich nach obigen Analysen das Gesamtmittel 0.758, welches Verfasser schon früher erhalten hat. (Die nach 1b ermittelte Zahl ist als entschieden zu niedrig bei Bildung des Mittels nicht berücksichtigt.) Da nun die höchsten Werthe am meisten Vertrauen verdienen, so ist der wirkliche Schwefelgehalt des Caseins zu ca. 0.78 pCt. anzunehmen. Was die Würdigung der verschiedenen Methoden betrifft, so giebt 1a bessere Resultate als 1b; sie kommt No. 2 ziemlich gleich, welche umständlicher ist, indessen bei sehr schwefelarmen Substanzen den Vorzug verdient; No. 3 giebt durch plötzliches Verbrennen der ganzen Masse leicht zu Verlusten Anlass; No. 4 ist elegant und leicht ausführbar; den Vorzug, dass die

[S*]

Beimengung fremder Salze vermieden wird, theilt sie mit No. 5, deren Handhabung jedoch weniger leicht ist.

Heber.

Ueber das Verhalten des Serumalbumins zu Säuren und Neutralsalzen von J. E. Johansson (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 310—318). Die Umwandlung des Albumins in Acidalbumin unter der Einwirkung von Säuren geschieht nicht so leicht, als gewöhnlich angenommen wird. Eichwald¹⁾ machte zuerst auf die Resistenz des Albumins gegen Säuren bei gleichzeitiger Anwesenheit von Neutralsalzen aufmerksam, und Hofmeister (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 20, 319, 1881) beobachtete, dass der in einer mit Magnesiumsulfat gesättigten Serumalbuminlösung durch Säurezusatz erzeugte Niederschlag nach einiger Zeit noch aus unverändertem Albumin besteht. Aehnliche Beobachtungen veröffentlichte Hammarsten (*diese Berichte* XVII, Ref. 614), auf dessen Veranlassung Verfasser eingehendere Untersuchungen anstellte. Zunächst wurde das Verhalten von Serumalbuminlösungen festgestellt, welche durch anhaltende Dialyse von Salzen möglichst sorgfältig befreit waren. Die Umwandlung in Acidalbumin, welche durch die bei der Neutralisation eintretende Fällung erkannt wird, geht um so rascher vor sich, je höher die Temperatur und je concentrirter die Säure. Bei Zimmertemperatur bleibt Essigsäure 1—2 pCt. sowie Salzsäure 0.25 pCt. über einen Monat lang ohne Einwirkung auf das Albumin; Salzsäure von 1 pCt. bildete nach 8 Tagen etwas Acidalbumin, eine solche von 3 pCt. innerhalb 5 Stunden. Wurden die Gemische täglich ca. 10 Stunden auf 40° erwärmt, so führte Salzsäure von 0.25 pCt. nach 14 Tagen, eine solche von 1 pCt. im Verlauf von 3 Stunden die Bildung von Acidalbumin herbei. An Rindsblutserum, welches bei 30° mit Magnesiumsulfat gesättigt war, bestätigte Verfasser die Angabe von Eichwald, dass die Anwesenheit von Neutralsalzen die Acidalbuminbildung verzögert. Solche Lösungen wurden durch Säurezusatz gefällt, aber auch wenn Salzsäure 1 pCt. angewandt wurde, bestanden die Niederschläge nach 10tägigem Stehen noch aus unverändertem Albumin, erst nach 14 Tagen war Bildung von Acidalbumin nachweislich. Auf Grundlage obiger Angaben lässt sich Serumalbumin folgendermaassen darstellen: Blutserum wird bei 30° mit Magnesiumsulfat gesättigt und filtrirt, nach dem Erkalten von dem auskrystallisirten Salze abfiltrirt, das Filtrat mit 0.5—1 pCt. Essigsäure versetzt. Nach einigen Stunden wird der erhaltene Niederschlag abfiltrirt, ausgepresst, in Wasser gelöst, die Lösung neutralisirt und von neuem mit Magnesiumsulfat gesättigt (zur Entfernung etwaiger Reste von Globulin).

¹⁾ Beiträge zur Chemie der gewebbildenden Substanzen u. s. w. 1873. Berlin.

Das Filtrat wird wieder mit Essigsäure gefällt, der Niederschlag in wenig Wasser gelöst, die Lösung neutralisirt und der Dialyse unterworfen, eine Operation, die eventuell (nach erfolgter Einengung der zu verdünnt gewordenen Lösung bei ca. 40°) wiederholt wird. Aus der so gereinigten Lösung wird das Serumalbumin durch Alkohol ausgefällt. Es verhält sich wie das nach Starke (Maly's *Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie* 11, 17, 1881) dargestellte. Die Peptone, welche nach Hofmeister bei obiger Darstellung mit gefällt werden könnten, sind im Blute in so geringfügiger Menge zugegen, dass sie hier nicht berücksichtigt zu werden brauchen. Heller.

Ein Beitrag zur Kenntniss des Pepsins von Carl Sundberg (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 319—322). Unter Leitung von Hammarsten stellte Verfasser eine möglichst reine Pepsinlösung dar. Die abgeschabte oberflächlichste Schicht der Kalbsmagenschleimhaut wurde mit Chlornatrium fein zerrieben und dann mit der zur Lösung des letzteren erforderlichen Menge Wasser versetzt; nach 2—3 Tagen wurde filtrirt und das Chlornatrium durch Dialyse in angesäuertem Wasser entfernt; die im Dialysator ausgeschiedene Protein-substanz wurde abfiltrirt, zur Zerstörung von Labferment (nach Hammarsten) und zur Peptonisirung etwa noch vorhandener Eiweisskörper die Lösung längere Zeit auf 40° gehalten. (Es dauerte oft 1—2 Wochen, bis dieselbe mit Essigsäure und Ferrocyankalium keine Reaction und bei der empfindlicheren Heller'schen Probe erst nach 8—9 Minuten die Audeutung eines Ringes zeigte.) Die noch saure Lösung wurde nun mit Chlorcalcium- und Natriumdiphosphatlösung vermischt, mit verdünntem Ammoniak neutralisirt, diese Procedur 2—3 mal wiederholt, die pepsinhaltigen Calciumphosphatniederschläge auf dem Filter gesammelt, ausgewaschen und in wenig Salzsäure 5 pCt. gelöst. Nachdem diese Lösung durch Dialyse gereinigt worden, stellte sie eine sehr wirksame Pepsinlösung dar; da dieselbe aber keine Eiweissreactionen gab — abweichend von Brücke's Pepsinlösungen, welche noch auf Platinchlorid, neutrales und basisches Bleiacetat reagirten, wurde dieselbe nur durch Alkohol gefällt — so schliesst Verfasser, dass das Pepsin wohl nicht zu den Eiweissstoffen gehören kann. Heller.

Untersuchungen über die Kupferoxyd reducirenden Substanzen des normalen Harns von M. Flückiger (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 323—352, Nachtrag (l. c. 353). Als Ergebniss der bisherigen Untersuchungen, welche Verfasser eingehend referirt, führt derselbe auf, dass der normale Harn ausser Harnsäure, Kreatinin und der eventuell vorhandenen, nicht sicher nachweisbaren, jedenfalls minimalen Zuckermenge noch sonstige reducirende Stoffe enthält. Verfasser, welcher mit Unterstützung von Hoppe-Seyler arbeitete, suchte

die reducirenden Stoffe des Harns quantitativ zu bestimmen, und zwar mittels Fehling'scher Lösung, da die von Worm-Müller (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 27, 22) empfohlene Knapp'sche Flüssigkeit weniger empfindlich ist. 20 ccm Fehling'scher Lösung, 80 ccm Wasser und 10—20 (höchstens 25 ccm) menschlicher Harn¹⁾ werden zum Sieden erhitzt. (Das so erhaltene klare, dunkelblaugrüne Gemisch erscheint nach einiger Zeit hellgrünlich getrübt und geht trübe durch das Filter.) Durch vorsichtigen Zusatz von Traubenzuckerlösung (0.5 pCt.) bis zur hellgelben Färbung der Flüssigkeit wird nun der Ueberschuss der Fehling'schen Lösung reducirt; die Subtraction der verbrauchten Cubikcentimeter der (äquivalenten) Zuckerlösung von der angewandten Menge Fehling'scher Lösung ergibt also die den reducirenden Stoffen des Harns entsprechende Menge dieser Lösung. Im speciellen wird folgendermaassen verfahren: Nach Zusatz von je 1 ccm Zuckerlösung wird aufgeköcht, ein Theil der Flüssigkeit abfiltrirt, die Farbe der Filtrate geprüft und dieselben so lange wieder zur Gesamtlösung zurückgegossen, bis durch weiteren Zuckerzusatz die hellgelbe Farbe erreicht ist. Wenn bei stark gefärbtem Harn die Farbenunterschiede nicht deutlich hervortreten, so kann man von den letzten noch schwach blaugrünen Filtraten je 1—2 ccm im Reagensglas mit Zuckerlösung erhitzen; ist die Titrirung beendet, so tritt dabei keine gelbrothe Trübung mehr ein. Die erhaltenen Resultate sind constant. Normaler menschlicher Harn reducirt so stark wie 0.15—0.25 pCt. Traubenzuckerlösung, Hundeharn 2—3 mal stärker. Ein Einfluss der Ernährung auf die bei Gesunden ziemlich bedeutenden Schwankungen des Reductionsvermögens im Harn liess sich nicht constatiren; im Fieber wurde dasselbe um 10—20 pCt. gesteigert gefunden. Kochen mit verdünnter Schwefelsäure führt in etwa $\frac{1}{3}$ der Fälle eine Zunahme des Reductionsvermögens um 10—20 pCt. herbei. Nach den Untersuchungen des Verfassers besitzt die Hauptmenge der reducirenden Substanzen des Harns folgende Eigenschaften: Sie ist diffusibel; beim Erhitzen auf 90—100° wird sie zum grossen, bei 60° nur zu einem kleinen Theil zerstört; sie ist löslich in Alkohol, unlöslich in Aether; durch Baryumhydrat wird sie nur wenig gefällt, durch neutrales Bleiacetat und noch mehr durch basisches ist sie theilweise fällbar; mehr als die Hälfte wird bei der Bleifällung oder bei der weiteren Behandlung der Niederschläge zersetzt. Sie besitzt nicht nur die Fähigkeit Kupferoxyd zu reduciren, sondern auch die, Kupferoxydul zu lösen und dadurch Fehling'sche Lösung in eine tiefrothe Flüssigkeit zu verwandeln; letztere Fähigkeit tritt um so mehr

¹⁾ Von Hundeharn dürfen nicht mehr als 10—12 ccm auf 20 ccm Fehling'sche Lösung genommen werden, sonst erhält man unfiltrirbare Flüssigkeiten.

hervor, je reiner die Substanz ist. 13 L normalen Harns wurden bei 60° stark eingedampft, der Harnstoff mit Oxalsäure ausgefällt, das Filtrat mit Kalkmilch versetzt und wieder filtrirt, sodann mit Schwefelsäure bis zu ziemlich stark saurer Reaction versetzt, filtrirt und bei 60° auf 1 L eingeeengt. Beim Kochen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure wurde daraus ein Destillat erhalten, welches bei der Fractionirung zwischen 55 und 60° 2 ccm einer Flüssigkeit mit den Reactionen des Acetons lieferte. Dieselbe gab sehr intensiv die Lieben'sche Probe, ebenso die Legal'sche (gelbrothe, in stärkerer Lösung rubinrothe Farbe mit Nitroprussidnatrium und Aetzalkalien, beim Ansäuern in rosaviolett übergehend, *diese Berichte* XVIII, 503), ferner die Le Nobel'sche (allmählich eintretende und wieder verblässende rosaviolette Färbung mit Nitroprussidnatrium, Ammoniak und einem Tropfen Essigsäure, vergl. *diese Berichte* XVII, 503; XVIII, 195), schliesslich die Reynold-Gunning'sche (*ibid.*). Controlversuche zeigten, dass es sich hier nicht um präformirtes Aceton handelte und dass das beim Destilliren des Harnsyrops mit Schwefelsäure allein erhaltene Destillat obige Reactionen nicht gab, sie machten ferner wahrscheinlich, dass die Hauptmenge der reducirenden Substanz mit der Aceton liefernden identisch ist. Verfasser nimmt an, dass es eine mit einem stickstoffhaltigen Stoffwechselproduct verbundene Glycuronsäure sei, wie denn gepaarte Glycuronsäuren bekanntlich nach Einführung einer Anzahl von Substanzen im Harn aufgefunden wurden. Bei der Oxydation mit Chromsäure lieferte glycuronsaurer Baryt, aus urochloralsäurem Kalium dargestellt, ein nach Aceton riechendes Destillat, welches Legal's und Lieben's Reaction gab. Schmiedeberg und Meyer erhielten bei der Oxydation von Camphoglycuronsäure Kohlensäure und Ameisensäure (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 3, 422, 1879), Verfasser erhielt bei der Spaltung von Urochloralsäure durch Kochen mit 5 pCt. Schwefelsäure am Rückflusskühler dieselben Säuren, ausserdem eine mit den Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure und anscheinend Spuren von Aceton.

Herter.

Erwiderung von J. Biedert (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 354—355). Betrifft hauptsächlich die Fällung des Caseïns in der Menschenmilch durch Magnesiumsulfat (gegen Hoppe-Seyler, *diese Berichte* XVIII, 643).

Herter.

Zur Beleuchtung der Frage, ob Wärme bei der Muskelcontraction sich in mechanische Arbeit umsetze von Magnus Blix (*Zeitschr. f. Biolog.* 21, 190—249).

Herter.

Analytische Chemie.

Eine Vereinfachung der Molybdänsäuremethode zur Bestimmung der Phosphorsäure von M. A. von Reis (s. *diese Berichte* XIX, 48 R. Nachtrag). Das Referat ist insofern der Ergänzung bedürftig, als darauf hingewiesen werden muss, dass die Reduction der Molybdänsäure von O. von der Pfordten mit einem von dem v. Reis'schen etwas abweichenden Resultate eingehend studirt und zur Ausarbeitung einer Methode der maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure benutzt worden ist. Vergl. *diese Berichte* XV, 1925 und 1929.

F. Mylius.

Eine Methode zur Bestimmung des wirksamen Chlors im Bleichkalk von A. Lidow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 [1], 555—559). Die Methode beruht darauf, dass beim Einwirken einer schwachen Lösung von Ameisensäure auf Chlorkalk Kohlensäure ausgeschieden wird und zwar 1 Molekül Kohlensäure auf je 2 Atome Chlor. Zur Bestimmung des wirksamen Chlors im Chlorkalk nach dieser Methode hat nun Lidow einen den alkalimetrischen Apparaten ähnlichen Apparat construirt, welcher mit 25—30 ccm 5procentiger Ameisensäure gefüllt und dann abgewogen wird. Werden jetzt in denselben schnell 0.8—1 g Chlorkalk hineingeworfen, so beginnt sofort die Entwicklung der Kohlensäure, die erst durch eine Schicht von concentrirter Ameisensäure und dann über Chlorecalcium geleitet wird. Durch die concentrirte Ameisensäure wird das Entweichen von Chlor verhindert, indem letzteres aus der Säure Kohlensäure frei macht: $\text{Cl}_2 + \text{CH}_2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$. Nachdem die Gasentwicklung nachgelassen, wird der Apparat zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure noch erwärmt und dann wieder gewogen.

Jawein.

Naphtol unter Beihülfe der Schwefelsäure ein scharfes Reagenz auf Salpetersäure, Salpetrigsäure und freies Chlor von Herm. Hager (*Pharm. Centralh.* 26, 353—354). Man wendet das Naphtol in 1procentiger Lösung in absolutem Weingeist an. 3—4 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit werden mit 2 ccm der Naphtollösung versetzt und dazu 1.5—2 ccm reiner, concentrirter Schwefelsäure mit der Vorsicht hinzutliessen gelassen, dass dieselbe an der Wand des Prüfungscylinders herabfliessend sich am Boden des letzteren sammelt. Je nach der Menge der vorhandenen Stickstoffsäuren und des Chlors färbt sich die Contactschicht nach einigen Secunden oder sofort gelb, braunroth und braunschwarz.

Proskauer.

Versuche über die Anwendbarkeit der Marsh-Berzelius'schen Methode zur quantitativen Bestimmung von Arsenik von W. P. Headen und B. Sadler jr. (*Americ. Chem. Journ.* 7, 338—342).

Die Anwendbarkeit ist eine äusserst beschränkte. Die Anwesenheit der Salze schwerer Metalle, angeblich sogar ein Kohlenstoffgehalt des Zinks veranlassen ganz unbrauchbare Resultate. Der Fall, dass die Arsenlösung organische Stoffe enthält, scheint nicht untersucht worden zu sein.

Schertel.

Ein neues Verfahren, Phosphor in Eisen und Stahl zu bestimmen von J. B. Mackintosh (*Americ. Chem. Journ.* 7, 296—306). Enthält ein Eisen geringe Mengen Phosphors, so wird derselbe bei der Auflösung in Salzsäure vollständig in Phosphorsäure übergeführt und kann aus der neutralisirten Lösung mit basisch essigsaurem Eisen gefällt werden. Ist das Eisen reicher an Phosphor, so bleibt derselbe beim Auflösen in Salzsäure zum Theil im unlöslichen Rückstande, ein geringer Antheil entweicht als Phosphorwasserstoff, ein weiterer Antheil geht als Phosphorsäure und in der Form niedrigerer Oxydationsstufen in Lösung, denn auf Zusatz von schwefliger Säure erfolgt beim Kochen ein Niederschlag von Schwefel. Verfasser schlägt zur Bestimmung des Phosphors folgende Methode vor, welche gegenüber der bisher üblichen den Vortheil rascherer Ausführung besitzen soll: Die beim Lösen des Eisens entwickelten Gase werden mittelst eines durchgesogenen Luftstromes zunächst durch ein Leeres, dann durch zwei mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure gefüllte Fläschchen geleitet. Nach erfolgter Lösung wird zum Kochen erhitzt, eine concentrirte Lösung von schwefliger Säure zugesetzt und einige Minuten weiter gekocht, bis das gefällte Manganperoxyd in den vorgelegten Flaschen gelöst ist. Die Manganlösung wird mit der Eisenlösung vereinigt, filtrirt, bis zur völligen Austreibung der schwefligen Säure gekocht, ein Theil des Eisens mit wenigen Tropfen Permanganat oxydirt und als basisch essigsaures Eisen gefällt. Der beim Lösen des Eisens verbliebene Rückstand wird sammt dem Filter in einer Porzellanschale mit Salpetersäure und Kaliumchlorat oxydirt, eingedampft und mit der salzsauren Lösung des basisch essigsauren Eisens vereinigt, zur Abscheidung von Kieselsäure zur Trockne eingedampft und dann mit molybdänsaurem Ammon gefällt.

Schertel.

Die Trennung von Titan und Aluminium mit einer Bemerkung über die Trennung von Titan und Eisen von F. A. Gooch (*Americ. Chem. Journ.* 7, 283—295). Die vom Verfasser ausgearbeitete Methode beruht auf der Thatsache, dass Thonerde aus stark essigsaurer Lösung durch Kochen nicht gefällt wird. Ueberschreitet die zur Lösung gesetzte Menge essigsauren Natrons die zur Ueberführung der Sulfate in Acetate erforderliche nicht allzuweit, so genügen 5 Volumprocente Essigsäurehydrat oder besser noch Ameisensäurehydrat, um die Fällung der Thonerde zu hindern. Dagegen ruft der Zusatz einer ganz geringen Menge Titansäure zu einer kochenden

Lösung von Thonerde in Essigsäure sofort einen merklichen Niederschlag hervor. Die Lösung, welche die beiden Erden als Sulfate und etwas freie Schwefelsäure enthielt, wurde mit der hinreichenden Quantität Natriumacetat versetzt, mit Wasser verdünnt und soviel Essigsäure zugefügt, dass der Gehalt der Lösung 7—10 Volumprocente Säurehydrat betrug. Nun wird rasch zum Kochen erhitzt, etwa eine Minute lang im Sieden erhalten, dann absitzen gelassen, sehr rasch filtrirt und der Niederschlag auf dem Filter mit 7procentiger Essigsäure und zuletzt mit heissem Wasser gewaschen. Der getrocknete Niederschlag wird, nachdem das Filter für sich eingäschert ist, 15—20 Minuten über der Bunsenflamme heftig geglüht und gewogen. Er enthält meistens noch etwas Thonerde und muss deshalb mit Natriumcarbonat geschmolzen, die Schmelze mit kochendem Wasser ausgezogen, filtrirt, der Rückstand nochmals geglüht und mit ein wenig Soda geschmolzen und in concentrirter Schwefelsäure gelöst werden. Die Lösung wird in Wasser gegossen, mit Ammoniak neutralisirt, der Niederschlag in einer abgemessenen Menge Schwefelsäure gelöst und wie zuerst durch Kochen mit Essigsäure und Natriumacetat gefällt. Der Niederschlag erscheint nun thonerdefrei. — Zur Trennung des Eisens von Titan und Aluminium wählt Verfasser die Fällung mit Schwefelammon in Gegenwart von Ammoniumtartrat. Die Weinsäure wird darauf in der heissen mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung durch allmählichen Zusatz von Kaliumpermanganat zerstört. Es empfiehlt sich, eine abgewogene Menge von Weinsäure anzuwenden und dieselbe dann mit der zwei und einhalbfachen Menge Kaliumpermanganat zu oxydiren.

Schertel.

Kritische Bearbeitung der quantitativen Bestimmung des Kaliumjodids von F. Meyer (*Pharm. Ztschr. f. Russl.* 24, 497—500, 513—516). Verfasser titrirte zunächst die Jodmenge des bei 180° bis zum constanten Gewichte getrockneten Jodkaliums mit Silberlösung, doch ohne Anwendung von Kaliumchromat als Indicator, weil der Umschlag der Farbe hier nicht so scharf ist, als bei der Chlorbestimmung. Das Ende der Reaction wurde in abfiltrirten Proben constatirt. Vermittelt der Silbertitration wurden mit vielen Handelsproducten recht befriedigende Resultate erzielt. — Die gewichtsanalytische Bestimmung mit Palladium giebt nur dann rasche und sichere Resultate, wenn man die Kaliumjodidlösung mit concentrirter Salzsäure stark ansäuert, im Wasserbade erwärmt, unter öfterem Umrühren die Fällung vornimmt, dann abkühlen lässt, sogleich filtrirt, trocknet und wägt. — Zur massanalytischen Bestimmung mit Palladium stellt man sich am besten eine $\frac{1}{100}$ -Normalpalladiumlösung her, indem man Palladiumjodür im Wasserstoffstrome in der Glühhitze zu Palladium reducirt

und dieses in Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure löst. Man wendet 0.5333 g des reducirten Metalls pro Liter an; die Kaliumjodidlösung verdünnt man in einer Glasstöpselflasche mit dem 6fachen Volumen Wasser, fügt einige Tropfen Salzsäure hinzu, erwärmt im Wasserbade und setzt so lange unter öfterem Umschwenken die Palladiumlösung hinzu, bis in einer abfiltrirten Probe durch weiteren Zusatz keine Bräunung mehr entsteht. — Die Destillation des Kaliumjodids mit Ferrisulfatlösung ergab zu hohe Resultate; bessere Ergebnisse wurden bei Anwendung von Eisenammoniakalaun erhalten. Bei der Destillation muss ein Korkverschluss des Destillationsapparates vermieden werden. Am besten bedient man sich eines tubulirten Kolbens, an dessen Hals eine unter 60° gebogene, angeschmolzene, direct in die Vorlage führende Röhre angebracht ist. — Bei der Bestimmung mit Kaliumpermanganatlösung ist es am sichersten, die Chamäleonlösung nicht auf Kaliumjodid, sondern auf metallisches Eisen einzustellen. Zu der zu prüfenden Flüssigkeit werden einige Tropfen Natriumcarbonatlösung gesetzt, dann wird zum Sieden erhitzt und so viel oder mehr von der Chamäleonlösung hinzuffliessen gelassen, als einem 100 procentigen Jodkalium entsprechen würde. Man kocht 15 Minuten und setzt, falls das Manganhydroxydhydrat sich nicht rasch genug abscheidet, einige Tropfen einer Lösung von reinem Zinkchlorid hinzu, kocht wieder einen Augenblick, titirt den Ueberschuss von Kaliumpermanganat mit der auf die Eisenlösung eingestellten Natriumthiosulfatlösung bis zur Farblosigkeit. 100 cem Kaliumpermanganat entsprechen 0.8583 g Eisen = 2.5442 g Jodkalium. — Um Jodkalium mit Quecksilberchlorid zu bestimmen, bereitet man sich eine Lösung des letzteren, welche 24 g aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirtes Quecksilberchlorid enthält; 1 cem der Lösung entspricht dann 0.05882 g Kaliumjodid. Man wiegt in einer Glasschale stets 1 g des zu untersuchenden, vorher bei 180° getrockneten Kaliumjodids ab und fügt direct unter stetem Umrühren die Quecksilberlösung hinzu, bis eben eine röthliche Trübung eintritt. Man kann diese Trübung sehr scharf beobachten, wenn man die Glasschale auf eine mattschwarze Unterlage stellt und von oben herabsieht. Die Resultate fallen übereinstimmend aus, wenn die Temperatur der Quecksilberlösung 17.5° C. oder dieselbe ist, bei welcher man das Titer eingestellt hat; jedenfalls operire man nicht bei einer Temperatur unter 15° und über 25°. Das zu untersuchende Kaliumjodid ist vorher auf einen etwaigen Gehalt an Natriumjodid zu prüfen; die Anwesenheit des letzteren erhöht die Resultate bedeutend. — Was Genauigkeit und verhältnissmässig rasche Ausführbarkeit anbelangt, so steht die *massanalytische* Palladiumbestimmung und die Destillationsmethode obenan.

Ueber die Verwendung der Metalloxyde zum Nachweis der Theerfarbstoffe im Wein von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 102, 52—54). Gelbes Quecksilberoxyd, feuchtes Bleioxydhydrat und gelatinöses Eisenoxydhydrat fixiren den normalen Weinfarbstoff, während sie mit der Mehrzahl der Theerfarbstoffe keine Verbindungen eingehen. Den Umstand, dass jedes der drei Oxyde nicht immer die gleichen, sondern verschiedene Theerfarbstoffe (s. Orig.) fixirt, will Verfasser zum Nachweis der einzelnen Farbstoffe benutzen. *Gabriel.*

Marchand de Fécamp's Methode der Fettbestimmung in der Milch von G. C. Caldwell und S. W. Parr (*Americ. Chem. Journ.* 7, 238—246). Die Angaben des Fettgehaltes der Milch, welche man mit Marchand's Lactobutyrometer erhält, weichen nach den Verfassern bisweilen in unzulässigem Grade ab von den Resultaten der Gewichtsbestimmung. Dies findet besonders statt, wenn die Kühe mit Kleie und Malztrebern gefüttert werden, in welchen Fällen Differenzen bis 0.7 und selbst 1 pCt. beobachtet wurden. Die Verfasser halten den von Marchand empfohlenen, von Tollens und Schmidt für unwesentlich gehaltenen Zusatz einiger Tropfen Aetznatron (besser Ammoniak) für nothwendig, um die Fällung von Casein und die Einhüllung von Fetttheilchen zu verhindern. Von grösster Wichtigkeit ist es, die Verhältnisse zwischen Aether, Alkohol und Wasser (der Milch) bei allen Versuchen gleich zu halten und deshalb die Beschaffenheit des Aethers und Alkohols genau zu berücksichtigen. Die Verfasser wählen die Zusätze so, dass auf 10 ccm Milch 7.5 ccm reiner Aether und 12 ccm 80proc. Alkohol kommen. Bei solcher Vorsicht soll Marchand's Methode zuverlässig sein. *Schertel.*

Ueber eine Methode der Ausscheidung und quantitativen Bestimmung des Digitalins, Digitaleins und Digitins von R. Palm (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.* 24, 562—563). Das grübligh gepulverte Kraut wird mit Wasser erschöpft, der Auszug mehrere Male bis zur Entfärbung über Thierkohle filtrirt und mit Bleiacetat gefällt. Die vom hierbei gebildeten Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit einer hinreichenden Menge einer Lösung von Bleiessig und alkoholischem Ammoniak (12 Theile Bleiessig und 1 Theil Liquor Dzondii), wodurch die Glycoside der Digitalis ausgefällt werden. Die Fällung wird mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. In Lösung befindet sich das Digitalein, während Digitalin und Digitin beim Bleisulfid angelöst verbleiben. Chloroform entzieht dem Rückstand das Digitalin und Alkohol löst Digitin auf. — Verfasser empfiehlt diese Ausscheidung des Digitalins auch zum Nachweise desselben in Vergiftungsfällen. — Das Pikrotoxin und Solanin, welche ebenfalls durch Bleiessig und alkoholisches Ammon

gefällt werden, zeigen folgende vom Digitalin sich unterscheidende Merkmale: Der Bleiniederschlag des Pikrotoxins ist mehr schleimig und wird durch concentrirte Schwefelsäure safrangelb. — Der Bleiniederschlag des Digitalins ist gelatinös, wird durch concentrirte Schwefelsäure fleischfarbig bis hellrothfarben. Das Solanin, welches auch schon durch Bleiessig allein gefällt wird, giebt einen sandigen Bleiniederschlag, welcher durch concentrirte Schwefelsäure dunkelrothfarben wird. Fügt man dem Gemische etwas Zucker hinzu, so nimmt dasselbe nach einiger Zeit eine violette, dann blau werdende Färbung an.

Proskauer.

Berichtigung:

Jahrg. XIX, No. 1, S. 39, Z. 23 v. o. lies: »S. Eliasberge« statt »G. Eliasberge«.

Bericht über Patente

von Arthur Lehmann.

Allgemeine Verfahren. Heinrich Hirzel in Plagwitz-Leipzig. Verfahren und Apparat zur Destillation und gleichzeitigen Reinigung von Petroleum, Theer und Theerölen, Harz und Harzölen u. dgl. eventuell auch zur Zersetzung derselben und gleichzeitigen Reinigung der Zersetzungsproducte. (D. P. 34315 vom 21. April 1885. Kl. 23.) Bei der Destillation der genannten Körper sollen die Dämpfe kurz nach dem Austritt aus der Blase durch Zumischen einer fein zertheilten Flüssigkeit gereinigt werden. Zu dem Zwecke passiren die Dämpfe einen Zerstäubungsapparat, in welchen in einem continuirlichen Strahle die Reinigungsflüssigkeit (Wasser, Lauge, Säure u. dgl.) einfließt. Der den Zerstäubungsapparat betreibende Wasserdampf mischt die Reinigungsflüssigkeit innig mit dem Dampfe des zu reinigenden Körpers. Das Gemisch tritt in einen Vorkühler, dann in den Condensator und wird aufgefangen. Man kann die Dämpfe, bevor man sie in dieser Weise reinigt, zunächst in einen Rectificationsapparat oder auch in

einen Zersetzungsapparat einleiten. Will man z. B. aus Petroleum u. s. w. aromatische Kohlenwasserstoffe gewinnen, so leitet man die Dämpfe vor der Reinigung durch einen Behälter, welcher mit Holzkohlen oder anderem porösen Material gefüllt und zum Glühen erhitzt ist.

Metalle. John Gjers in Middlesbrough-on-Tees (England). Verfahren zur Ausgleichung der Wärme in Flusseisenblöcken. (D. P. 33594 vom 1. März 1885. Kl. 31, 3. Zusatz zum D. P. 21716 vom 9. Mai 1882.) Nach dem Patent No. 21716 wird der aus der Form genommene Stahlblock schnell in eine vorher erhitzte, aufrechte Ausgleichkammer eingesetzt und nach dem Zudecken derselben einige Zeit sich selbst überlassen, wobei die Hitze in dem Block sich derartig ausgleicht, dass er in seiner gesamten Masse eine zum Auswalzen geeignete Temperatur annimmt. Bei Beginn des Verfahrens wird die kalte Kammer zunächst durch heisse Stahlblöcke erhitzt, die sich dabei jedoch zu stark abkühlen und von neuem erhitzt werden müssen. Sind die Kammern erst heiss, so können sie ohne besondere Erhitzung immer wieder neue Blöcke aufnehmen, wenn diese noch genügend heiss sind. Bei zu grosser Entfernung der Hütte vom Walzwerke, bei Herstellung kleiner Stahlblöcke und unregelmässigem Betriebe ist es aber schwierig, eine genügende Hitze in den Ausgleichkammern zu erhalten. Es werden daher in diesen Fällen nach dem vorliegenden Zusatzpatent die Ausgleichkammern von aussen erhitzt, wodurch man dieselben nicht nur continuirlich gebrauchen, sondern auch den Stahlblöcken noch eine gewisse Wärmemenge von aussen zuführen kann.

Ernest Deligny in Paris. Verfahren zur Reinigung von Kupferniederschlägen. (D. P. 33968 vom 27. Juni 1885. Kl. 40.) Das Verfahren bezweckt die Herstellung von arsen- und antimonfreiem Kupfer aus den Laugen, welche man durch Auslaugen von an der Luft oder durch Rösten oxydirten Schwefelmetallen erhält. Diese Laugen enthalten freie Schwefelsäure und sind dadurch im Stande, die bei dem Rösten gebildete arsenige und antimonige Säure, welche sich mit Metalloxyden verbunden haben, in Lösung zu halten. Wenn man nun aus der Lösung des rohen Kupfersulfats das Kupfer mittelst Eisens ausfällt, so wird die Lösung neutral und enthält der Niederschlag neben Kupfer somit noch arsenig- und antimonigsaure Metalle. Um den Kupferniederschlag hiervon zu befreien, wird er noch frisch mit Aetzalkalien oder kohlen-sauren Alkalien behandelt, wodurch die unlöslichen arsenig- und antimonigsauren Metalle in lösliche arsenig- und antimonigsaure Alkalien übergeführt und diese aufgelöst werden. Zweckmässig setzt man den Alkalien noch Alkalinitrat hinzu, um aus

den arsenig- und antimonigsauren Alkalien die löslicheren arsen- und antimonsauren Salze zu bilden.

B. Moebius, Chihuahua (Mexico). Elektrolytische Raffinierung von Silber u. s. w. (Engl. P. 16554 vom 16. December 1884.)

Otto & Co. in Hanau a./M. Verfahren zur Herstellung hohler Gegenstände aus Gold oder Golddoublé. (D. P. 33986 vom 2. Juni 1885. Kl. 49.) Um Gegenstände aus dünnwandigen Goldröhren zu biegen, wurden die Röhren bisher mit Eisen gefüllt, dann in passende Form gebracht und zum Herauslösen des Eisens mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Das Eisen ist für diesen Zweck nicht sehr geeignet, da es sich schwer biegen lässt und der Löthung der Hülle Schwierigkeiten entgegengesetzt. Nach diesem Verfahren soll darum statt des Eisens Messing verwendet werden. Da jedoch das zum Herauslösen des Messings zu benutzende Königswasser das Gold angreifen würde, so wird folgendermaassen verfahren. Es wird eine Goldplatte zunächst auf beiden Seiten mit Silber doublirt, dann wird die Röhre gebildet und mit Messing ausgefüllt. Ist die Röhre in die gewünschte Form gebracht, so wird sie zum Herauslösen des Messings in Königswasser gelegt. Das Silber wird dann aussen oder auch innen mit Salpetersäure entfernt.

Metalloide. L. Labois in Paris. Gewinnung von Schwefel und Schwefligsäure aus Pyriten. (Engl. P. 9761 vom 4. Juli 1884.) Ein Theil des Schwefels wird aus den Pyriten abdestillirt und in einem besonderen Apparat condensirt; der noch an Schwefel reiche Rückstand wird dann in einem Röstofen, welcher am besten unter dem Destillirofen angeordnet wird, zur Gewinnung von Schwefligsäure abgeröstet. Der Apparat besteht aus einer geheizten Retorte, aus welcher die Schwefeldämpfe in einen eisernen Behälter gelangen, welcher durch Scheidewände getheilt ist. Die Wände und Scheidewände des Behälters sind doppelt ausgeführt und werden von kaltem Wasser durchflossen. Die Retorte steht durch ein Rohr mit dem Röstofen in Verbindung, sodass die abdestillirte Masse möglichst ohne Wärmeverlust in den Röstofen übergeführt werden kann. Der Röstofen ist ein Etagenofen nach Malétra. Da das Abrösten eine grosse Wärmezufuhr erfordert, so wird dem Röstgut etwas Schwefel hinzugefügt, ferner wird mit erhitzter Luft geröstet. Die Luft wird durch die abgehende Wärme vom Röstofen, Destillirofen und Condensator vorgewärmt.

A. K. Huntington, King's College, Strand, London. Kohlenoxyd. (Engl. P. 15310 vom 20. November 1884.) Kohlenoxydhaltige Feuergase u. dergl. sollen unter Druck durch eine Lösung

von Kupferchlorür geleitet werden; dieselbe absorbiert wesentlich nur das Kohlenoxyd, welches sie bei Druckverminderung abgibt.

Wasser. A. Howatson, 7 Lavender Hill, Surrey. Apparat zum Weichmachen von Wasser mittelst Kalk. (Engl. P. 16705 vom 19. December 1884.)

Alkalische Erden. H. L. Pattinson jun., Heworth Lodge, Telling-on-Tyne, Durham. Baryum- und Strontiumhydroxyd. (Engl. P. 16989 vom 29. December 1884.) Zu einer Lösung von Baryumsulfid wird feingepulvertes Mangandioxyd, z. B. ausgewaschener Weldon-Schlamm, oder Manganhydroxyd, hinzugefügt, dann wird Luft eingeleitet unter Innehaltung einer Temperatur von 38° C. Hierdurch werden ungefähr 65 pCt. des Sulfids in Hydroxyd umgewandelt, während der Rest unlösliches Hyposulfit bildet. Zugleich scheiden sich 33 pCt. des im Sulfid enthaltenen Schwefels als solcher aus und mengen sich dem Manganhydroxyd bei. Aus der Lösung krystallisirt nach dem Eindampfen das Baryumhydroxyd heraus. Aus dem Niederschlage wird der Schwefel mit Kohlentheer-Naphta ausgezogen, dann wird das Manganhydroxyd wieder von neuem gebraucht. Eine kleine Menge von Naphta, die bei demselben zurückbleibt, erweist sich als nützlich, da sie die Bildung von Hyposulfit verhindert und eine Ausbeute von über 80 pCt. Baryumhydroxyd erzielen lässt. -- Die Reactionstemperatur von 38° C. wird auf dreierlei Weise erhalten: Man beginnt bei einer Temperatur von 28° C., leitet dann Luft ein, bis die Temperatur auf 43° C. steigt, unterbricht die Luftzufuhr, lässt auf 28° C. abkühlen und leitet dann von neuem Luft ein. Man kann zweitens abgekühlte comprimirt Luft statt gewöhnlicher Luft benutzen. Drittens und zwar am zweckmässigsten theilt man den Process in zwei Theile. Man leitet zunächst Luft in die Baryumsulfidlösung, bis sich ein Niederschlag von Baryumhyposulfit auszuschcheiden beginnt, zieht die klare Flüssigkeit ab und lässt abkühlen. Es scheiden sich Krystalle von Baryumhydroxyd aus. Die Mutterlauge wird mit Mangandioxyd gemischt und mit Luft behandelt, worauf sich weitere Mengen von Baryumhydroxyd bilden.

J. W. Kynaston, 149 Kensington, Liverpool. Bisulfite der alkalischen Erden. (Engl. P. 15182 vom 18. November 1884.) Durch Einleiten von verdünnter Schwefligsäure in Kalkmilch von 5° bis 6° Twad. wird neutrales Calciumsulfit hergestellt, das dann durch reine Schwefligsäure in saures Sulfit übergeführt wird. Man soll so eine concentrirtere Lösung des letzteren erhalten, als bis jetzt verwendet. Die reine Schwefligsäure wird durch Zersetzen von neutralem Magnesiumsulfit mit Salzsäure bereitet. Aus der entstandenen Chlormagnesiumlösung soll die Salzsäure in bekannter Weise wiedergewonnen werden.

Kalk, Cement. W. Smith, 27 Waterloo Road, Dublin. Portlandcement. (E. P. 16950 vom 27. December 1884.) Der kalkhaltige Sand, welcher an einigen Theilen der irischen Küste vorkommt, wird mit Thon oder Schieferthon oder einer anderen Kieselsäure-, Thonerde- und Eisenoxyd-haltigen Verbindung in dem Verhältniss gemischt, dass das Gemenge nach dem Calciniren 60—64 pCt. Calciumoxyd, 20—23 pCt. Kieselsäure und 6—12 pCt. Thonerde und Eisenoxyd enthält. Die Mischung wird gepulvert, geformt, getrocknet, gebrannt und dann fein gemahlen.

W. G. Margetts, Aylesford, Kent. Portlandcement. (Engl. P. 15739 vom 29. November 1884.) Das Patent betrifft Verbesserungen an dem Verfahren und dem Apparat, welche in E. P. 1963, 1870 beschrieben sind. Eine Mischung von Thon und Kalkstein, event. mit Zugabe von Brennmaterial, wird erst geschlämmt und dann zwischen Walzen hindurchgeleitet, von denen die eine doppelt so schnell als die andere sich dreht. Die Mischung hat dann ein rotirendes Sieb zu passiren, durch welches die gröberen Theile abgesondert werden. Das Sieb besteht aus einer auf die Spitze gestellten stumpfen Pyramide. Die feineren Theile gelangen durch die Siebfächer in einen das Sieb unten umgebenden Raum, während die gröberen Theile über den Rand des Siebes in eine Rinne fallen.

Sprengstoffe. G. G. André, Havelock Cottage, Dorking, Surrey. Sprengstoff und Patronen. (Engl. P. 13475 vom 12. October 1884.) Aus Paraffinwachs und Leinöl oder einem anderen Oel wird unter schwachem Erwärmen eine verbrennliche Mischung hergestellt, welche in der Kälte halbfest ist; derselben kann noch ein flüssiger Kohlenwasserstoff hinzugesetzt werden. Die Mischung wird zur Herstellung verschiedener Sprengstoffe verwendet. So wird z. B. zur Herstellung einer Patrone eine gekörnte Mischung von Salpeter, Schwefel und ein wenig Kohle in eine durchlässige Hülse gethan und in die geschmolzene Masse getaucht, welche die Körner umhüllt und durchdringt. Gewöhnliche Patronen können durch Bintauchen in die geschmolzene Masse wasserdicht gemacht werden.

Brenn- und Leuchtstoffe. Heinrich Herzberg in Langendreer. Neuerung an Koksöfen mit Theer- und Ammoniakgewinnung. (D. P. 34286 vom 17. Mai 1885; Zusatz zu D. P. 31906 vom 5. Juli 1884. Kl. 10.) Das Hauptpatent bezieht sich auf eine Einrichtung zum Heizen der Verkokungskanäle. Zwischen und unter diesen liegen Verticalzüge bezw. Sohlzüge. Man lässt Gas und Luft zunächst in über den Verkokungskanälen liegenden, mit Steinen besetzten Kammern zusammentreffen. Die sich bildende Flamme gelangt in die Vertical- und Bodenzüge. Nach dem Zusatzpatent wird nun die Luft.

bevor sie in die mit Steinen besetzten Kammern eintritt, in Luft-erhitzern vorgewärmt, ferner werden die Bodenzüge noch durch directe Zufuhr von Gas und Luft geheizt.

André Coze in Reims, Frankreich. Anordnung von Retorten behufs selbstthätiger Beschickung derselben. (D. P. 33959 vom 28. März 1885, Klasse 26.) Bei einem Retortenofen, der im Wesentlichen den gebräuchlichen gleicht, liegen die Retorten nicht wagerecht, sondern geneigt. Sie steigen von vorn nach hinten unter einem Winkel aufwärts, welcher dem Böschungswinkel der Kohlen entspricht. An das obere Ende der Retorten schliesst sich ein senkrechter Fülltrichter an, welcher sich bis an die obere Fläche des Retortenofens erstreckt und hier verschliessbar ist. Es können so die Retorten von oben leicht beschickt werden, indem man die Kohlen auf Wagen herbeiführt und in die Retorten schüttet.

Bleicherei. W. Mather, Salford Iron Works, Manchester. Bleichen von Geweben und Garnen. (E. P. 16663 vom 19. December 1884.) Es ist ein Apparat beschrieben, welcher besonders für das Verfahren von Thompson (E. P. 595, 1883; D. P. 26839. Thompson und Rickmann) anwendbar ist.

Kitt- und Formmassen. T. F. Best, The Lawn, Waterloo Road, Uxbridge. Masse zum Ersatz von Elfenbein und zu wasserdichten Ueberzügen. (E. P. 15121 vom 18. November 1884.) Das Patent betrifft Neuerungen in der Herstellung von Celluloid und Celluloidlacken. Die Cellulose wird nach der Behandlung mit Salpeterschwefelsäure mit einer Lösung von Schwefligsäure gesättigt und eventuell in einem geschlossenen Gefäss auf 38° C. erhitzt, bis die überschüssige Salpetersäure zersetzt ist. Nach dem Auspressen, Waschen, Bleichen, warmen Auswaschen und Trocknen wird die Masse mit einer Lösung von Camphor in Methylalkohol und, wenn erforderlich, durch Hinzufügen von Magnesiumborat schwerer verbrennlich gemacht. Die Masse wird im halbflechten oder trocknen Zustand benutzt.

Zucker. Ludwig Virneisel in Miltenberg a/M., Ferdinand Virneisel in Berlin, Konrad Trobach in Berlin und Alfred Cords in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Kartoffelpresslingen zur Dextrosefabrikation. (D. P. 34211 vom 27. Juli 1884, Klasse 89.) Die Kartoffeln werden gewaschen, gerieben, in einer Filterpresse abgepresst und zur Conservirung mit Wasser ausgesüsst, welchem Calciumbisulfit (doppelt schwefligsaurer Kalk) zugesetzt ist. Die Presskuchen werden entweder gleich verarbeitet oder noch erst getrocknet und magazinirt. Sie dienen direct als Rohstoff für die Darstellung von Dextrose, ohne dass also aus

ihnen vorher die Stärke abgeschieden zu werden braucht. Zu dem Zwecke werden sie nach passender Zerkleinerung mit Wasser angerührt und unter Dampfdruck mit Säure verzuckert. Die saure Flüssigkeit wird mit schwefligsaurem Kalk und Kreide neutralisirt, durch eine Filterpresse gedrückt, auf 30° Be. eingedickt, nochmals durch eine Filterpresse getrieben, sodann bei 100 C. auf 35° Be. eingekocht und der Krystallisation überlassen. Der auskrystallisirende Stärkezucker wird von der Melasse getrennt, dann in Wasser gelöst, durch Knochenkohle entfärbt und krystallisirt.

A. F. Le Myé und W. Peyster in Paris. Herstellung von Glycose aus Holz. (E. P. 11407 vom 18. August 1884.) Das Holz wird in einem Raume, dessen Seitenwände durch Wasser gekühlt werden, mit Salzsäuregas behandelt. Nach beendeter Reaction wird das Product mit Wasser ausgezogen.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

1

2

3

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber einige neue Analogien zwischen den Siede- und Schmelztemperaturen von J. A. Groshans (*Rec. trav. chim. des pays-bas* 4, 307). Der Inhalt dieser Abhandlung ist durch die Ueberschrift gekennzeichnet, so gut es im Auszug möglich ist. Horstmann.

Untersuchungen über das Antimonsulfür von Berthelot (*Compt. rend.* 102, 22). Die Bildungswärme des orangefarbenen Antimonsulfürs, welches durch Schwefelwasserstoff aus Lösungen des Antimontrichlorides in Weinsäure oder Chlorwasserstoffsäure ausgefällt werden kann, berechnet der Verfasser nach seinen Beobachtungen zu $(\text{Sb}_2, \text{S}_3) = + 34.2 \text{ Cal.}$ — In der Chlorwasserstofflösung scheint sich anfänglich ein Chlorosulfid zu bilden, dessen Existenz durch besondere Versuche zu bestätigen versucht wird. — Auch Doppelverbindungen des Sulfürs mit Schwefelwasserstoff und des Chlorürs mit Chlorwasserstoff werden nach gewissen Anzeichen vermuthet, obwohl sich dieselben isolirt nicht darstellen lassen. — Die Bildung des Natriumsulfantimonits $\text{Sb S}_3 \text{ Na}_3$ in wässriger Lösung entwickelt ungefähr 11 Cal., welche Zahl jedoch mit der Concentration schwankt.

Horstmann.

Ueber die verschiedenen Zustände des Antimonsulfürs von Berthelot (*Compt. rend.* 102, 84). Die Umwandlung des schwarzen krystallisirten Antimonsulfürs in die orangefarbene Modification scheint keine merkliche Wärmewirkung hervorzubringen.

Horstmann.

Ueber die reciproken Wirkungen und die Gleichgewichtserscheinungen zwischen Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und den entsprechenden Antimonverbindungen von Berthelot (*Compt. rend.* 102, 86). Die Umsetzung des trockenen Antimonsulfürs mit gasförmigem Chlorwasserstoff entwickelt 15.3 Cal. Die reci-

proke Reaction, welche sich in verdünnter Lösung vollzieht, ist gleichfalls exothermisch; ihr Wärmewerth beträgt 30.1 Cal. Die beiden Vorgänge sind unter den angegebenen Umständen vollständig, dagegen beobachtet man bekanntlich in concentrirteren Lösungen Gleichgewichtserscheinungen, welche der Verfasser hauptsächlich durch die Bildung von Hydraten des Chlorwasserstoffs erklärt. Er zeigt, dass die Fällung von Schwefelantimon durch Schwefelwasserstoff aus chlorwasserstoffsaurer Lösung bei ungefähr derselben Concentration aufhört, bei welcher ein Luftstrom aus der Lösung keine merklichen Mengen von gasförmigem Chlorwasserstoff mehr fortführt. — Ferner wird der störende Einfluss besprochen, welchen die Bildung intermediärer Antimonverbindungen auf das Gleichgewicht ausüben kann.

Horstmann.

Ueber die Zeitdauer der Reaction zwischen Jodsäure und schwefliger Säure von H. Landolt (*Sitzungsber. k. preuss. Akad. d. Wissenschaften* 14, 249—183). Bei der Reaction zwischen Jodsäure und schwefliger Säure erfolgt Jodabscheidung, sobald mehr als 1 Molekül HJO_3 auf 3 Moleküle SO_2 vorhanden ist. In concentrirteren Lösungen tritt die Jodabscheidung sofort ein, verdünnte mit etwas Stärke versetzte Mischungen erhalten sich anfangs völlig klar und werden erst nach einigen Secunden bis Minuten tiefblau. — In dem vorliegenden ersten Theile der Arbeit wird der Einfluss zunehmender Jodsäuremengen bei constantem Verhältniss zwischen schwefliger Säure und Wasser und der constanten Temperatur 20° auf den Zeitverlauf der Reaction untersucht, und constatirt dass die Bläuung um so rascher eintritt, je grösser die Quantität Jodsäure gegenüber der schwefligen Säure, und je geringer die verdünnende Wassermenge ist.

Schertel.

Einwirkung des Schwefelantimons auf Schwefelkalium von A. Ditte (*Compt. rend.* 102, 168—170). Concentrirte Kaliumsulfidlösung nimmt hydratisches (s. u.) Antimonsulfid reichlich auf und beim Einengen der Lösung scheidet sich die Verbindung $2\text{K}_2\text{S}, \text{Sb}_2\text{S}_3$ in schwachgelben Octaedern aus, welche von Wasser ohne Zersetzung (Abscheidung von Schwefelantimon) gelöst werden, wenn es eine genügende Menge Kaliumsulfid enthält. Wird eine wenig concentrirte Kaliumsulfidlösung mit Schwefelantimon gesättigt und im Vacuum verdunstet, so krystallisirt in hellrothen Prismen ein Körper $2\text{Sb}_2\text{S}_3, \text{K}_2\text{S}, 3\text{H}_2\text{O}$ aus, welcher im Tageslicht braun, im Sonnenlicht nach einigen Augenblicken schwarz wird. Eine Schmelze aus Schwefelantimon, Kaliumcarbonat und Schwefel in geeigneten Verhältnissen hinterlässt, mit Wasser ausgelaugt, rothe Krystalle, welche die Verbindung $\text{K}_2\text{S}, \text{Sb}_2\text{S}_3$ enthalten. — Vor der Ueberführung in die vorgenannten Doppelsulfide wird das Schwefelantimon durch das Schwefelkalium eigenthümlich verändert: setzt man nämlich zu suspendirtem,

rothem Schwefelantimon einige Tropfen Kaliumsulfid hinzu, so erstarrt das Ganze nach kurzer Zeit zu einer leberbraunen Gallerte, welche mit überschüssigem Kaliumsulfid eine hellgelbe, durch Wasser wieder zersetzliche Lösung giebt. — Löst man in einer concentrirten, kalten Schwefelkaliumlösung Schwefel auf und trägt hydratisches Schwefelantimon ein, so geht es in Lösung, während Schwefel ausfällt.

Gabriel.

Ueber einige Eigenschaften des Schwefelantimons von A. Ditte (*Compt. rend.* 102, 212—214). Die früher (s. d. vorangehende Referat) genannten Kaliumantimonsulfide können auch aus wasserfreiem gepulvertem Schwefelantimon mit Schwefelkalium bereitet werden. — Gefälltes, orangefarbenes Schwefelantimon löst sich in kalter concentrirter Salzsäure und der dabei entstehende Schwefelwasserstoff sättigt die Lösung; zwischen Antimonchlorid und Schwefelwasserstoff, sowie zwischen Schwefelantimon und Salzsäure stellt sich nunmehr ein Gleichgewichtszustand her, der abhängig ist von der Concentration und Temperatur. Wird die Lösung in der Wärme vorgenommen, so erreicht man schliesslich einen Punkt, wo hydratisches Schwefelantimon sich nicht mehr bilden kann, sondern wo wasserfreies, krystallisirtes Antimonsulfid entsteht: diese Erscheinung tritt ein, wenn die kochende Flüssigkeit 54g HCl in 1 L enthält. Der Salzsäure ähnlich wirken Bromwasserstoff und Schwefelsäure. — Natürliches, wasserfreies Antimonsulfid (unrein) hat die Dichte 4.6—4.7, geschmolzenes: 4.892, auf nassem Wege erhaltenes 5.012. Giesst man geschmolzenes Sulfid in Wasser, so hat das erstarrte Product die Dichte 4.494 und 4.593, nach 18 Monaten 4.217 und 4.305 und giebt ein schwarzes Pulver, (nicht ein rothes, wie Fuchs behauptet, der als Dichte 4.15 angiebt). — Orangefarbenes, aus Antimonlösung und Schwefelwasserstoff bereitetes Antimonsulfid bleibt selbst nach mehrtägigem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure wasserhaltig und zwar ist es nahezu der Formel $Sb_2S_3 + 2H_2O$ entsprechend zusammengesetzt; über 100° wird es wasserfrei und nimmt dabei die bekannte metallgraue Farbe an.

Gabriel.

Thermische Untersuchungen über Unterphosphorsäure von A. Joly (*Compt. rend.* 102, 259—262). Das starre Hydrat $H_4P_2O_6 + 2H_2O$ hat bei 11° die Lösungswärme -1.1 und die Erstarrungswärme 4.4 Cal. Das Hydrat $H_4P_2O_6$ hat die Lösungswärme $+3.85$ Cal. und schmilzt nicht bei 55° (vergl. diese Berichte XIX, Ref. Heft 3), sondern bei 70° . Bei der Absättigung einer Lösung der Unterphosphorsäure mit Natron (bei $10-11^\circ$) entwickelt das erste Atom Natrium 15.05 , das zweite 12.06 , das dritte 0.54 Cal.; diese Zahlen nähern sich den bei der Arsensäure und bei anderen Säuren des Phosphors beobachteten (s. a. d. Ber. XIX, 9 u. 94 R.).

Gabriel.

[10*]

Ueber die Wanderung des Kupfers durch eine Gasschicht und über die directe Verbindung des Kupfers mit Stickstoff von R. Blondlot (*Compt. rend.* 102, 210—212). Ein Platin- und eine Kupferscheibe von 0.03 m Durchmesser werden senkrecht und 3 oder 4 mm von einander entfernt mittelst zweier Träger aus Platin gegenübergestellt und in einer unten offenen, glasierten Porzellanglocke ca. 3 Stunden auf Rothgluth erhitzt; nach Verlauf dieser Zeit hatte sich die der Kupferscheibe zugewandte Seite der Platinplatte mit einer ca. $\frac{1}{10}$ mm dicken, bleiglätteähnlichen Schicht überzogen; ein Theil der letzteren wurde abgekratzt und mit Salpetersäure behandelt, wobei Kupfer in Lösung ging. Das Kupfer hat also den Zwischenraum zwischen beiden Platten überschritten. Da die nämliche Erscheinung auch in reinem Stickstoff aber nicht in einer Wasserstoffatmosphäre auftritt, so entsteht wahrscheinlich eine Kupferstickstoffverbindung, welche entweder gänzlich vom Platin absorbirt wird oder an letzteres nur ihr Kupfer abgibt; sie ist dissociirbar bei erhöhter Temperatur, da sich der kupferhaltige Ueberzug reichlicher an den weniger stark erhitzten Stellen des Platins vorfindet. Gabriel.

Ueber die Wirkung verschiedener Farbstoffe auf das Verhalten des Bromsilbers gegen das Sonnenspectrum und spectroscopische Messungen über den Zusammenhang der Absorption und photographischer Sensibilisirung von J. M. Eder (*Monatsh. f. Chem.* 6, 927—953, vergl. diese Berichte XVIII, Ref. 173). Verfasser stellt am Schluss vorliegender Abhandlung, welche sich für den Auszug nicht eignet, folgendes Gesetz auf: »Viele Farbstoffe wirken auf Bromsilber (oder AgCl) sensibilisirend, wobei die Empfindlichkeitssteigerung gegen farbiges Licht durch das Absorptionsvermögen der Farbstoffe gegen das Licht bestimmt wird. Die Lichtstrahlen, welche das gefärbte Bromsilber absorbirt, besitzen dieselbe Wellenlänge, wie jene, für welche das sensibilisirte (gefärbte) Bromsilber die gesteigerte photographische Empfindlichkeit zeigt. Ein schmales oder breites Band der Absorption giebt ein ebensolches bei der Sensibilisirung. Durch gewisse Farbstoffe (z. B. Naphtholblau) kann die Empfindlichkeit der Bromsilbergelatine für Lichtstrahlen von längerer Wellenlänge so gesteigert werden, dass sie vom äussersten Roth sich ohne Unterbrechung durch das ganze Spectrum bis weit ins Ultraviolett erstreckt.« Gabriel.

Ueber ein elektrisches, den seltenen Erden der Terbiumgruppe eigenthümliches Spectrum von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 102, 153—156). Verfasser bezeichnet vorläufig mit Z γ ein Element, welches nachstehende wichtigsten Spektral-Linien resp. -Streifen zeigt, wenn man den Inductionsfunken in die salzsaure Lösung überspringen lässt: $\lambda = 583.5$, $\lambda = 575$, $\lambda = 570$ [ver-

waschene Linien]; $\lambda = 526.9$ Mitte des Streifens, $\lambda = 525.9$ stärkste Linie im Streifen.

Gabriel.

Ceritoxide, Yttererde, Beryllerde und Chlorammonium in diluvialen Thonen von J. R. Strohecker (*J. pr. Chem.* [2] 33, 132 bis 140). In einem unfern Seeligenstadt auftretenden Thonlager behauptet Verfasser über 6 pCt. BeO, 13 pCt. Ce(OH)₆ und ausserdem noch immerhin beträchtliche Procentgehalte von Lanthan-, Didym- und Yttererde gefunden zu haben, welche er auch bis zur vierten Decimalstelle anführt. Da aber nach dem Verfasser das Cerhydroxyd gerade so wie Eisenhydroxyd Fe₂(OH)₆ aussieht und die Aehnlichkeit zwischen beiden Niederschlägen so gross ist, dass wahrscheinlich schon sehr vieles Cerhydroxyd für Eisenhydroxyd gehalten wurde, namentlich auch, da der Ferrocyanniederschlag derselben gar nicht oder kaum unterscheidbar ist und da ferner Ceroxyd und Lanthanoxyd des Verfassers in Aetzkali löslich sind, so erscheint die interessante Zusammensetzung des Seeligenstadter Thones noch nicht sicher gestellt. — In einzelnen Theilen des Thonlagers soll Salmiak in Krystallen vorkommen.

Schenel.

Beiträge zur Chemie des Meerwassers von A. Hamburg (*Journ. pr. Chem.* [2], 33, 140). I. Von dem Verhältniss zwischen den Sulfaten und den Chloriden des Meerwassers. In den Meerwasserproben, welche 1883 auf Nordenskjöld's Grönlandsfahrt gesammelt worden sind, bestimmte der Verfasser das Verhältniss zwischen Cl und SO₃, wobei er durch besondere Sorgfalt den Durchschnittsunterschied zwischen zwei Schwefelsäurebestimmungen aus derselben Probe auf 0.2 pCt. der bestimmten Quantität herabdrückte. In 27 Proben, welche in Tiefen von 0—1350 Metern geschöpft worden waren, wurde der Quotient $\frac{\text{SO}_3 \cdot 100}{\text{Cl}} = 11.45$ bis 11.52 im Durchschnitte 11.485 gefunden, nur in einer Probe betrug er 11.35. Die Versuche bestätigen somit die von Schmelck und Dittmar ausgesprochene Ansicht, dass das Seesalz unter allen Längen und Breiten von gleicher Zusammensetzung sei. Da das Eis des Meeres Sulfate in sich aufnimmt, Chloride dagegen ausschliesst, so muss das Oberflächenwasser, von geschmolzenem Eis herrührend, etwas reicher an Sulfaten sein, als das Tiefwasser. Aus den Versuchen des Verfassers berechnet sich auch das Verhältniss zwischen Chloriden und Sulfaten an der Oberfläche des Meeres in nördlichen Breiten = 11.499, im Tiefwasser = 11.482.

Schertel.

Ueber ein neues Leuchtgas-Sauerstoffgebläse und das Zirkonlicht von E. Linnemann (*Monatsh. f. Chem.* 6, 899—908). Verfasser beschreibt und erläutert durch Zeichnungen ein Leuchtgas-Sauerstoffgebläse zur Erzeugung einer gut formirten Stichtlamme, in

welcher der Sauerstoffstrom erst »ausserhalb« der Brennerdüse Feuer fängt und eine Stelle sehr geringen Querschnitts vorhanden ist, welche die höchste Temperatur der Flamme aufweist. Erhitzt man in dieser Flamme Perlen geschmolzener Verbindungen, so erhält man vollkommen reine, prächtige Spectren: Lithium zeigt 4, Kalium 27 Linien, Natrium 4 Doppellinien; der mittlere, bis jetzt für continuirlich gehaltene Theil des Kaliumspectrums setzt sich aus unzähligen, feinen Linien zusammen, und das Natriumspectrum weist im Blauviolett eine breite, seither nicht erwähnte Linie auf. — Die Gebläse-Lampe lässt sich ferner erfolgreich zur Erzeugung von Kalklicht, oder, da Kalk schmilzt, zur Hervorbringung von Zirkonlicht verwenden; Verfasser benutzt zu diesem Zwecke 4mm dicke und 15mm breite, in Platinteller gefasste Scheibchen von Zirkonerde, welche er durch Glühen von reinem Zirkonchlorid und wiederholtes Pressen und Glühen der Erde bereitet. Das Zirkonlicht ist ruhig und rein weiss, giebt ein continuirliches Spectrum, welches die Fraunhofer'schen Linien A—H umfasst, keine helle Linie zeigt, und bei einem Gasdruck von 6 cm (Wasser) und dem 16fachen Sauerstoffdruck Lichtstärken von 60 bis 280 Kerzen liefert, nämlich von 60 resp. 120 resp. 200 Kerzen bei einem Verbrauch von 24 resp. 37 resp. 48 L Leuchtgas und 15 resp. 26 resp. 44 L Sauerstoff pro Stunde.

Gabriel.

Organische Chemie.

Ueber die Zusammensetzung des Weinsprits von Ch. Ordonneau (*Compt. rend.* 102, 217—219). Selbst die best gereinigten, sogenannten »neutralen« Alkohole der Brennereien unterscheiden sich nachtheilig durch einen eigenartigen Geruch (odeur de trois-six) von dem Weinsprit. Um die Ursache dieses Unterschiedes aufzufinden hat Verfasser 3 hl 25jährigen alten Cognacsprit fractionirt und dabei folgende Substanzen pro 1 hl aufgefunden:

Aldehyd	3.0 g	Hexylalkohol	0.6 g
Essigäther	35 »	Heptylalkohol	1.5 g
Acetal	35 »	Propion-, Butter-, Caproin-	
Normalpropylalkohol . .	40 »	säureäther u. s. w. . . .	3 »
Normalbutylalkohol . .	218.6 »	Oenanthäther	ca. 4 »
Amylalkohol	83.8 »	Basen, Amine	4 »

Dagegen enthalten die Alkohole der Brennereien keinen normalen, sondern Isobutylalkohol. Verfasser hat gefunden, dass die Entstehung des letzteren auf das Vergären mittelst Bierhefe zurückzuführen ist, und dass dagegen, wenn die Vergärung z. B. der Melasse mittelst Weinhefe vorgenommen wird, ein angenehm riechender Branntwein entsteht, welcher normalen Butylalkohol enthält. Nach des Verfassers Verfahren sollen daher sämtliche zuckerhaltigen Materialien mit elliptischer Hefe, welche kräftig bei 28—32° wirkt, vergohren werden. — Sein wahres Bouquet scheint der Weinsprit einem bei 178° siedenden Terpen zu verdanken.

Gabriel.

Ueber das Fett der Cochenille von E. Raimann (*Monatsh. f. Chem.* 6, 892—898). (Vergl. Liebermann, *diese Berichte* XVIII, 1975.) Getrocknete Cochenille wurde mit Aether extrahirt, die rothe ätherische Lösung zur Entfärbung mit Wasser geschüttelt und verdunstet, wobei eine bräunlich gefärbte, schmalzartige Masse hinterblieb, aus welcher sich bald krystallinische Körner abschieden. Mit Kaliumhydroxyd unter Zusatz von Alkohol verseift lieferte das Fett Glycerin und Fettsäuren; letztere wurden abgeschieden, mit Kaliumhydroxyd verseift und die Lösung mit Aether extrahirt; es geht ein gelber, wachsähnlicher Körper in Lösung, letzterer liefert, aus Alkohol umkrystallisirt, eine in kleinen, bei 66.6° schmelzenden Nadeln anschliessende Verbindung $C_{36}H_{72}O$ und eine bei Handwärme schmelzende, durchscheinende Masse $C_{15}H_{26}O$. Die aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure abgeschiedenen Säuren wurden in alkoholischer Lösung mit Bleiacetat versetzt, in dem entstandenen Niederschlage fand man (die bekannte?) Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$ (Schmelzpunkt 50.5°, Erstarrungspunkt 46.5°), und aus dem Filtrat wurde ein öliges Säuregemisch abgeschieden, welches in Alkohol gelöst und mit Baryumacetat versetzt ein amorphes Baryumsalz, $Ba(C_{14}H_{25}O_2)_2$ ausfallen liess, während eine andere Oelsäure (flüssig), $C_{12}H_{22}O_2$, in Lösung verblieb.

Gabriel.

Schwefelhaltige Substitutionsprodukte der Buttersäure, Isobuttersäure und Isovaleriansäure von J. M. Lovén (*Journ. pr. Chem.* 33, 101—115). α -Brombuttersäureäthylester (*Ann.* 171, 249), (2 Moleküle) wurde mit Kaliumsulfhydrat (1 Molekül) und Kalihydrat in alkoholischer Lösung erwärmt, der entstandene Thiodibuttersäureester durch alkoholische Kalilauge verseift, das Kalisalz durch Chlorbaryum in das schwer lösliche, krystallinische, krystallwasserfreie Baryumsalz verwandelt und das letztere durch Schwefelsäure zerlegt. Die α -Thiodibuttersäure, $S(C_4H_7O_2)_2$, bildet glänzende Nadeln, Schmelzpunkt 105°, in heissem Wasser sehr, in kaltem ziemlich leicht löslich. Durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung geht sie in Sulfodibuttersäure (*diese Berichte* XVII, 2817) über. Thio-

diisobuttersäure oder Thiodiacetonsäure, in derselben Weise hergestellt, bildet mit 1 Molekül Wasser ziemlich grosse Tafeln oder Prismen, in kaltem Wasser nicht besonders leicht, in heissem sehr leicht löslich. Sie beginnt schon unter 100° zu sublimiren. Das Baryumsalz krystallisirt mit 2 aq in Nadeln, in kaltem und heissem Wasser fast unlöslich. Kaliumpermanganat oxydirt die Säure in alkalischer Lösung zu Sulfodiisobuttersäure. Als Nebenproduct des Thiodiacetonsäureesters entsteht Thioacetonsäureester, $C_2H_5O_2C \cdot C_3H_6 \cdot SH$, der, in ätherischer Lösung mit einer Lösung von Kupfersulfat geschüttelt, theils in die unlösliche Kupferverbindung, $C_2H_5O_2C \cdot C_3H_6 \cdot SCu$, übergeht, theils in den in Aether löslichen Dithiodiacetonsäureester, $(C_2H_5O_2C \cdot C_3H_6)_2S_2$, aus dem mittelst alkoholischer Kalilauge die in kaltem Wasser fast unlösliche, in heissem wenig lösliche, in dünnen Tafeln krystallisirende Dithiodiacetonsäure, $(HO_2C \cdot C_3H_6)_2S_2$, dargestellt wird. — Thiodiisovaleriansäure, $(HO_2C \cdot C_4H_8)_2S$, deren Baryumsalz ebenfalls schwer löslich ist, scheidet sich beim Erkalten heisser, wässriger Lösungen zunächst ölig aus. Die krystallisirte Säure ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich. Sie geht bei der Oxydation mit Permanganat in Sulfodiisovaleriansäure, $(HO_2C \cdot C_4H_8)_2SO_2$, über, deren Aether auch durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von 2 Molekülen Natriumäthylat, 1 Molekül Sulfodiessigester und 2 Moleküle Isopropyljodid im Rohr auf 120° dargestellt wird. Das Barytsalz der Säure krystallisirt mit 7 aq in Nadeln, in kaltem Wasser schwer löslich. Die Säure selbst krystallisirt nicht.

Schotten.

Ueber Cyanursäure, Di- und Trithiocyanursäure von P. Klason (*Journ. pr. Chem.* 33, 116—132). Ueber die in dieser Abhandlung beschriebenen Aether der Cyanursäure, welche letztere der Verfasser, wie A. W. Hofmann (*diese Berichte* XVIII, 2781), als Hydroxylverbindung auflöst, ist schon (*diese Berichte* XVIII, Ref. 499) referirt worden. Die analog constituirte Sulfoeyanursäure $(CN)_3(SH)_3$ (vergl. Hofmann, *diese Berichte* XVIII, 2196) wird zweckmässig dargestellt, indem eine concentrirte wässrige Lösung von Kaliumsulfhydrat (4 Mol.) mit pulverisirtem Cyanurchlorid (1 Mol.) versetzt und die Reaction durch gelindes Erwärmen eingeleitet wird. Beim Kochen mit Wasser zerfällt die Sulfoeyanursäure spurenweise unter Bildung von Rhodanwasserstoff; mit Salzsäure erhitzt, zerfällt sie schon bei 130° glatt in Cyanursäure und Schwefelwasserstoff. Alkalische Permanganatlösung oxydirt sie bei gewöhnlicher Temperatur, Salpetersäure beim Erwärmen zu Cyanursäure. Erhitzt man die trockene Säure im siedenden Quecksilberbad, so zerfällt sie im Sinne der Gleichung $4(CNSH)_3 = 6CS_2 + 2NH_3 + C_3H_6N_{10}$. Das Destillat enthält Rhodanwasserstoff und Schwefelkohlenstoff, in der

Retorte bleibt als graues Pulver Melem $C_6H_6N_{10}$, welches später eingehender beschrieben werden soll. Das Trikaliumsalz der Sulfo-
cyanursäure $(CNSK)_3 + 3aq$, erscheint beim Uebergiessen der Säure mit überschüssigem alkoholischen Kali zunächst ölig, wird aber bei fort-
gesetzter Behandlung mit absolutem Alkohol krystallinisch. Bei 350° schmilzt es unter Uebergang in Rhodankalium. Wird eine wässrige
Lösung desselben mit einer Säure versetzt, bis die entstehende Fällung wieder verschwindet, so krystallisirt das Salz $3[(CNS)_3KH_2 + 2aq]$
 $+ (CNSH)_3$ in gelblichen Prismen. Chlorbaryum fällt aus einer ammoniakalischen Lösung der Säure das Salz $(CNS)_3BaH + 3aq$
in gelben glänzenden Krystallen, ziemlich löslich in siedendem, bei-
nahe unlöslich in kaltem Wasser. Ebenso wird das viel leichter lös-
liche Strontiumsalz $(CNS)_3SrH + 5aq$ dargestellt. Das Calcium-
salz $(CNS)_3CaH + aq$, durch Neutralisiren der Säure mit Calcium-
carbonat in der Wärme hergestellt, ist leicht löslich. Der Tri-
methyläther wurde aus Cyanurchlorid und Natriumthiomethyl dar-
gestellt. Der Triäthyläther krystallisirt aus Eisessig in grossen
farblosen Tafeln, Schmp. 27° , leicht löslich in Aether, Schwefelkohlen-
stoff, Eisessig; destillirt grösstentheils unzersetzt bei etwa 350° .
Amylthiocyanurat ist ein, bei -18° noch flüssiges, Oel.
Phenylthiocyanurat krystallisirt aus Eisessig in Prismen,
Schmp. 97° ; *p*-Tolylthiocyanurat in gut ausgebildeten Kry-
stallen, Schmp. 114° . Sämmtliche Aether werden von Salzsäure bei
etwa 140° in Cyanursäure und Mercaptan zerlegt. Wird die Säure
in Ammoniumcarbonatlösung mit verdünnter Jodlösung geschüttelt,
so fällt Cyanurbisulfid $(CN)_3S_2(CN)_3$ weiss, amorph. Cyanur-
trithioglycolsäure $(CN)_3(SCH_2CO_2H)_3$, entsteht beim Erhitzen
von Rhodanessigäther (*diese Berichte* X, 1346 und XIV, 732) und
wenn eine Lösung von Trikaliumthiocyanurat mit chloressigsaurem
Kali eine Zeit lang bei gewöhnlicher Temperatur steht. Dithio-
cyanursäure $(CN)_3(SH)_2OH + 1aq$ entsteht neben verschiedenen
anderen Schwefelverbindungen, wenn eine alkoholische Rhodanwasser-
stofflösung bei $30-40^\circ$ verdunstet wird. Aus der ammoniakalischen
Lösung fällt auf Zusatz von Chlorbaryum allmählich das Salz $(CN)_3$
 $S_2OHBa + 2aq$ krystallinisch, in Wasser schwer löslich; mit 1 Mol.
Kali verbindet sich die Säure zu dem in kleinen Prismen krystalli-
sirenden Kalisalz $(CN)_3S_2OKH_2$. Die freie Säure krystallisirt aus
heissem Wasser beim Erkalten in Schuppen mit $1aq$, welches im
Vacuum und bei 100° entweicht; sie sublimirt. — Oxycyanurbi-
sulfid $HO(CN)_3S_4(CN)_3OH$ entsteht bei der Behandlung einer Lö-
sung der Säure mit Jod in Form glänzender Krystalle; von Wasser
wird es leicht zerlegt. — Wie der Verfasser später noch näher aus-
einandersetzen wird, sind Cyansäure und Thiocyanursäure immer als
Nitrile $CNOH$ vorhanden bei Gegenwart von Wasser, Alkohol und

Aether, womit sie lose Verbindungen eingehen; dagegen in völlig freier Form existiren sie als Imide CONH. In concentrirten Lösungen, besonders bei höheren Temperaturen, welche die Dissociationstemperatur zwischen den Säuren und ihren Lösungsmitteln übersteigt, hat man gleichzeitig beide Verbindungen. Bei den Dicyanverbindungen ist dasselbe der Fall und der Uebergang der einen Form in die andere ist wegen ihrer verschiedenen Löslichkeit leicht zu verfolgen. In den Cyanurverbindungen verläuft der Uebergang der einen Form in die andere viel schwieriger. — Dem Dicyandiamid giebt der Verfasser die Formel $\text{NH}_2(\text{CN})_2\text{NH}_2$.

Schotten.

Ueber das Tetrachlorthiophentetrachlorid (Octochlortetramethylensulfid) $\text{C}_4\text{Cl}_8\text{S}$ von C. Willgerodt (*Journ. pr. Chem.* 83, 150—151). Durch Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von Monojodthiophen, Ausschütteln mit kalter Natronlauge und Verdunsten des Chloroforms wird das Chlorid in Krystallen erhalten, die von anhaftendem Oel durch kalten Alkohol befreit und dann aus Chloroform unkrystallisirt werden. Sie erscheinen dann als dicke Prismen oder Platten, leicht löslich in Chloroform, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Alkohol. Es besitzt einen durchdringenden, aber nicht unangenehmen Geruch. Es wird bei etwa 100° schon weich, schmilzt aber erst bei 215° u. z. unzersetzt und scheint auch unzersetzt zu sublimiren.

Schotten.

Ueber die Zuckerarten in keimenden und nicht keimenden Cerealien von C. O'Sullivan (*Chem. Soc.* 1886, I, 58—70). Durch geeignete Behandlung mit Alkohol bei 40° lässt sich aus Gerste und aus Malz, aus letzterem allerdings schwieriger, aller Zucker extrahiren. Ueber die Arten und die Mengen Zucker in Gerste und Malz giebt die folgende Tabelle Aufschluss, in welcher die Zahlen Procente der trockenen Substanz bedeuten:

	Gerste I	Malz	Gerste II	Malz
Rohrzucker	0.9	4.5	1.39	4.5
Maltose	1.1	1.2	0.62	1.98
Dextrose		3.1		1.57
Lävulose		0.2		0.71

Mit Weizen wurden ähnliche Resultate erhalten.

Schotten.

Untersuchung der Phenole eines Hochofentheers, erhalten bei dem Alexander- und Mc Cosh-Process in den Gartsherrie-Eisenwerken von W. Smith (*Chem. Soc.* 1886, I, 17—25). Das

untersuchte Theeröl enthielt 23.1 Volumprocente Phenole, außerdem wahrscheinlich noch in Alkali unlösliche Phenoläther, ferner 11.1 Volumprocente basische Oele. Unter den Phenolen wurden nachgewiesen: Phenol, Kresole, und zwar vorzugsweise Metakresol, Xylenole, und zwar vorzugsweise 1, 3, 4, Trimethylphenole (Pseudocumenol), Naphtole.

Schotten.

Aluminium-*o*-Kresylat und seine Zersetzung durch Hitze von J. H. Gladstone und A. Tribe (*Chem. Soc.* 1886, 1, 25—30). Aluminium-*o*-Kresylat entsteht durch Einwirkung von Aluminiumfolie auf siedendes *o*-Kresol, dem eine Spur Jod zugesetzt werden kann. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es eine schwarze, glasige Masse, leicht löslich in Benzol. Von Alkohol und Wasser wird es sofort zersetzt zu Aluminiumhydroxyd und Kresol. In hoher Temperatur zerfällt es in Aluminiumoxyd, kohlige, theerige Massen und ein schwarzbraunes Destillat (17.5 pCt. des Aluminats), aus welchem sich *o*-Kresol, *o*-Kresyläther und geringe Mengen eines krystallinischen, sublimirbaren Ketons, $C_{12}H_{14}O$, isoliren liessen. Der *o*-Kresyläther, $C_{11}H_{14}O$, ist eine farblose, am Licht gelb werdende Flüssigkeit; Siedep. $272-278^{\circ}$, spezifisches Gewicht 1.047 bei 24° .

Schotten.

Darstellung der Mononitroanisole und Mononitrophenetole nach der Methode von Kolbe von C. Willgerodt und M. Ferko (*Journ. pr. Chem.* 33, 152—153). Die Darstellung der Nitrophenoläther nach der Methode von Kolbe (*diese Berichte* XVI, 1497) wurde (*diese Berichte* XVI, 2514) deshalb vergeblich versucht, weil man nur mit wässrigen Lösungen operirte. Die Methode liefert aber sehr gute Resultate, wenn die Alkalisalze der Nitrophenole mit einem Ueberschuss ätherschwefelsauren Alkalis und Alkohol in zugeschmolzenen Röhren drei Stunden auf 200° erhitzt werden. Der Schmelzpunkt des *p*-Nitroanisols wurde bei 54° , der des *p*-Nitrophenetols bei 60° gefunden. Die Orthoverbindungen werden ölförmig erhalten.

Schotten.

Ueber einige aromatische Jodidchloride von C. Willgerodt (*Journ. pr. Chem.* 33, 154—160). Die hier beschriebenen Jodidchloride, in welchen das Chlor nicht mit dem Kohlenstoff, sondern mit dem dreiwertigen Jod verbunden ist, werden dargestellt, indem man Chlor in die Lösung des Jodids in der etwa vierfachen Menge Chloroform leitet und die abgeschiedenen und von der Mutterlauge getrennten Krystalle zwischen Fließpapier abpresst. Phenyljodidchlorid, $C_6H_5JCl_2$, feine Nadeln, zerfällt bei etwa 80° in Jodbenzol und Chlor, ebenso über Schwefelsäure, über Chlorcalcium und unter der Einwirkung des Alkohols; dagegen lässt es sich an der Luft und noch besser in geschlossenen Gefässen unverändert aufbewahren. Aus Chloroform, Benzol, Eisessig, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff und Aether lässt

es sich umkrystallisiren. Es zersetzt die Metalljodide und die jodirten Paraffine schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung der entsprechenden Chloride und Abscheidung von Jod. Die Bromide sind widerstandsfähiger gegen das Jodidchlorid. — *p*-Bromphenyljodidchlorid, $C_6H_4Br(JCl_2)$, krystallisirt in Nadeln oder Prismen, es schmilzt im Capillarrohr gegen 120° und verhält sich im Uebrigen wie das Phenyljodidchlorid. Auch α -Tribromphenyljodidchlorid, aus dem symmetrischen α -Tribromjodbenzol, Schmelzp. 165° , dargestellt, und das in kurzen, gelben Prismen krystallisirende *p*-Nitrophenyljodidchlorid verhalten sich ähnlich; nur ist das letztere in kaltem Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther und Aether unlöslich, wenig löslich beim Erwärmen; leichter löslich in Chloroform und Benzol. α -Dinitrojodbenzol verbindet sich nicht mehr mit Chlor. Mit Brom verbinden sich die aromatischen Jodide nicht. Schotten.

Ueber einige gemischte Aether des Hydrochinons (II) von Franz Fiala (*Monatsh. f. Chem.* 6, 909—911). Durch das bereits früher (*diese Berichte* XVII, Ref. 354) benutzte Verfahren (Erhitzen von Monalkylhydrochinon mit alkylschwefelsaurem Kalium) hat Verfasser nachfolgende Aether erhalten, welche insgesamt leicht in den üblichen Lösungsmitteln und nicht in Wasser sich lösen, aromatisch riechen, brennend schmecken, ammoniakalische Silberlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur reduciren, sich mit Wasserdampf verflüchtigen und nicht ohne partielle Zersetzung destilliren. Methylisomylhydrochinon, $C_6H_4(OCH_3)(OC_5H_{11})$, bildet ein bei 234 bis 237° (uncorr.) siedendes Oel. Aethylpropylhydrochinon stellt perlmutterglänzende, bei 36° (uncorr.) schmelzende Nadeln dar; Aethylisobutylhydrochinon tritt in Krystallblättern vom Schmelzpunkt 39° auf; Aethylisomylhydrochinon bildet ein bei 251 — 252° , Propylisobutylhydrochinon ein zwischen 244 — 245° siedendes Oel. — Die Ausbeute an den Aethern betrug 40 — 50 pCt. der Theorie, wenn die Digestion bei 150° 7—8 Stunden währte. Gabriel.

Ueber einige Derivate des Methyläthylhydrochinons von Franz Fiala (*Monatsh. f. Chem.* 6, 912—914). Durch Sättigen einer Lösung des Methyläthylhydrochinons in Eisessig mit Chlor erhält man neben Chloranil Tetrachlormethyläthylhydrochinon, $C_6Cl_4(OCH_3)(OC_2H_5)$, in seidenglänzenden, sublimirbaren Nadeln, welche bei 101° (uncorr.) schmelzen, sich leicht in Benzol, Ligroin und Aether, schwerer in Alkohol und Eisessig lösen. Fügt man Brom zur Eisessiglösung des Methyläthyläthers bis zur Rothbraunfärbung und lässt stehen, bis eine Probe mit Wasser versetzt ein Gemisch von farblosen und violetten Krystallen giebt, fügt dann etwas Wasser zum Ganzen hinzu, lässt über Schwefelsäure stehen, und krystallisirt das entstandene Gemisch farbloser und violetter Krystalle aus Eisessig

und aus Alkohol (50 pCt.) um, so gewinnt man Dibrommethyl-äthylhydrochinon in fettglänzenden, farblosen Schuppen, welche leicht von den üblichen Lösungsmitteln, aber schwer von Alkohol aufgenommen werden und bei 88° schmelzen. — Aus einer essigsauren Lösung des Aethylmethylhydrochinons scheidet sich nach Zusatz von Salpetersäure gewöhnlicher Concentration durch Wasser Dinitromethyläthylhydrochinon ab, welches aus Alkohol in schwefelgelben Nadeln anschießt, bei 135° erweicht, bei 144° (uncorr.) schmilzt, sich etwas in siedendem Wasser, leicht in Eisessig und Alkohol, schwieriger in Aether, Benzol und Petroleumäther löst.

Gabriel.

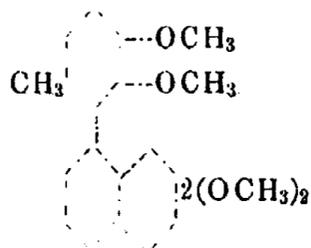
Ueber eine neue Synthese eines inactiven Borneols von G. Bouchardat und J. Lafont (*Compt. rend.* 102, 171—173). Tereben, $C_{10}H_{16}$, wird mit $1\frac{1}{2}$ Theilen Eisessig 36 Stunden auf 100° erhitzt, dann mit Wasser versetzt, mit schwach überschüssiger Alkalilösung geschüttelt, fractionirt und der bei 215° siedende Antheil aufgefangen; letzterer beträgt 5 pCt. des Terebens und stellt Terebenacetat resp. Borneolacetat, $C_{10}H_{16} \cdot C_2H_4O_2$, dar, ist eine ziemlich leicht bewegliche, nach Thymian riechende Flüssigkeit, hat kein Drehungsvermögen, besitzt die Dichte 0.977 bei 0° und zerfällt bei 100° in 10 Stunden durch alkoholisches Kali glatt in Kaliumacetat und inactives Borneol, $C_{10}H_{16} \cdot H_2O$ (Camphenol); letzteres riecht zugleich nach Campher und Pfeffer, kocht bei $208—211^{\circ}$, sublimirt sehr leicht über 100° , schmilzt bei $185.5^{\circ}—190^{\circ}$ (nach völliger Reinigung voraussichtlich bei $198—199^{\circ}$). wird durch Salpetersäure zu einem inactiven Campher, $C_{10}H_{16}O$, oxydirt und durch 15 Theile gesättigter Salzsäure in 12 Stunden bei 100° in ein festes Chlorhydrat, $C_{10}H_{16}HCl$, vom Siedepunkt 207° verwandelt.

Gabriel.

Untersuchungen über das Papaverin III von Guido Goldschmidt (*Monatsh. f. Chem.* 6, 954—975, vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 636). In dem bei der früher (*diese Berichte* XIX, Ref. 636) beschriebenen Oxydation des Papaverins mittelst Chamäleons entstehenden Manganniederschlag ist ausser unveränderter Base ein in verdünnter Schwefelsäure unlöslicher Körper enthalten, welcher das Papaveraldin genannt wird, weil er die Gruppe COH enthält, und welchen man zweckmässig wie folgt bereitet. 25 g ganz reines Papaverin werden in einer zur Bildung des sauren Sulfats nöthigen Schwefelsäuremenge gelöst, auf 1 L verdünnt und allmählich mit soviel Cubikcentimeter 22 procentiger Chamäleonlösung versetzt, als nach längerem Stehen in der Kälte entfärbt werden, wozu ca. 50 g Kaliumpermanganat gehören. Danach entfärbt man den geringen Ueberschuss des letzteren mit schwefliger Säure, filtrirt die kalte Lösung, wäscht den Niederschlag mit Wasser und extrahirt ihn mit Alkohol; letzterer wird ver-

dunstet bis Krystallabscheidung beginnt, und dann erkalten gelassen, wobei sich 13 g Papaveraldin als gelbliches Krystallmehl abscheiden; neben der neuen Base findet man als Oxydationsproducte Dimethoxyleinchoninsäure $C_{12}H_{11}NO_4$ (s. unten), α -Pyridintri-carbonsäure $C_8H_5NO_6$, Veratransäure $C_9H_{10}O_4$, Meconin (?) $C_{10}H_{10}O_4$, Hemipinsäure $C_{10}H_{10}O_6$ und Oxalsäure. Das Papaveraldin $C_{20}H_{19}NO_5$ krystallisirt aus Alkohol, schmilzt bei 210° , ist unlöslich in Wasser, löst sich mit citronengelber Farbe in fixem und kohleusaurem Alkali, in heissem Eisessig und nicht zu verdünnten Mineralsäuren, und fällt durch starkes Verdünnen aus den sauren Lösungen wieder aus. Es ist ferner wenig in Alkohol, Ligroin und Aether, etwas besser in Benzol, am besten in Chloroform löslich; mit concentrirter Schwefelsäure wird es feurig gelbroth und löst sich langsam mit lebhaft gelbrother Farbe, welche beim Erwärmen bordeauröth und schliesslich dunkelviolett wird. Die Base scheint nicht identisch zu sein mit Hesse's Protogin $C_{20}H_{19}NO_5$ (Schmp. 202°); ihr Chlorhydrat $C_{20}H_{19}NO_5 \cdot HCl$ krystallisirt aus Alkohol wasserfrei, aus Wasser mit $2\frac{1}{2}$ (?) Moleküle Wasser, das saure Sulfat $C_{20}H_{19}NO_5 \cdot H_2SO_4$ (zuweilen $1 H_2O$ enthaltend) bildet wie jenes feine gelbe Krystalle, das Platinsalz $(C_{20}H_{19}NO_5)_2 H_2PtCl_6 + H_2O$ orangerothe Prismen, welche sich bei 200° schwärzen. Die Phenylhydrazinverbindung $C_{20}H_{19}NO_4 : C_6H_5N_2$ fällt aus Eisessig durch Wasser in gelben Flocken, aus Alkohol in kugeligen, rothen, undeutlich krystallinischen Aggregaten, welche um 60° sintern, bei $80-81^\circ$ schmelzen. — Bei einer Oxydation des Papaverin (10 g) mit Permanganat (50 g) in 5procentiger Lösung, wobei man von Zeit zu Zeit Schwefelsäure hinzufügte, ohne die Lösung sauer werden zu lassen, wurde neben Hemipin-, Oxal- und Ameisensäure die oben erwähnte Dimethoxyleinchoninsäure $C_{12}H_{11}NO_4$ erhalten; selbige bildet schöne, bei $200-205^\circ$ schmelzende, gelbliche Nadeln, krystallisirt aus Wasser mit 2 Molekülen Wasser, verbindet sich mit Salzsäure und mit Platinchlorid zu krystallisirten Salzen und löst sich in Alkohol und heissem Wasser; die Berechtigung, der Säure obigen Namen zu geben, folgt aus Versuchen denen zufolge die Säure 2 Methoxyle enthält und in Chinolin übergeführt werden kann. — Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure wurden unter Benutzung der Zeisel'schen Methode (vergl. d. folgende Referat) 4 Methoxyle im Papaverin nachgewiesen; bei dieser Reaction entsteht neben Jodmethyl das Jodhydrat einer tetrahydroxylierten Base (Papaverolin) $C_{16}H_{13}NO_4, HJ + 2H_2O$ (bei 100° wasserfrei), welches weisse Nadeln bildet, mit Alkali oder Ammoniak eine dunkelgrüne Fällung giebt und auch in Lösung sich sehr stark dunkel färbt. — Lässt man schmelzendes Kali auf Papaverin in einer Silberretorte wirken, so destillirt Dimethylhomobrenzcatechin $C_9H_{12}O_2$ und Methyl-

amin (auch Ammoniak?), während im ätherischen Auszug der angesäuerten Schmelze hauptsächlich Protocatechusäure, etwas Oxalsäure und Spuren einer schwerlöslichen Säure nachgewiesen wurden. — Papaverinsäure enthält, nach Zeisel's Methode (vergl. folgendes Ref.) geprüft, 2 Methoxyle; sie (3 g) giebt mit 2 g Phenylhydrazinchlorhydrat und 3 g Natriumacetat in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt eine hellgelbe, bei 190° schmelzende Phenylhydrazinverbindung $C_{16}H_{13}NO_6 : C_6H_5N_2$, durch welche die Annahme einer Aldehydgruppe des weiteren gestützt wird. — Verfasser formulirt das Papaverin im Hinblick auf die beobachteten Umsetzungen folgendermassen:



Gabriel.

Ueber ein Verfahren zum quantitativen Nachweis von Methoxyl von S. Zeisel (*Monatsh. f. Chem.* 6, 989—996). Die Methode besteht darin, dass man die betreffende, Methoxyl enthaltende Verbindung mit Jodwasserstoffsäure (von der Dichte 1.68, mittelst Phosphor bereitet) kocht und das dabei entweichende Jodmethyl in alkoholische Silberlösung (2 Theile Salz, 5 Theile Wasser und 45 ccm absoluten Alkohol enthaltend) treten lässt, wobei es sich zu Jodsilber umsetzt, welches gewogen wird: 1 AgJ entspricht 1 OCH₃. — Der vom Verfasser durch eine Zeichnung erläuterte Apparat arbeitet wie folgt: in einem 30—35 ccm fassendem Kölbchen werden 0.2—0.3 der betreffenden Substanz und 10 ccm Jodwasserstoffsäure mittelst eines Glycerinbades zum Sieden erhitzt, während langsam Kohlensäure — 3 Blasen in 2 Secunden — hindurchstreicht; die entweichenden Gase passiren einen mit 40—50° warmem Wasser gespeisten Rückflusskühler, an welchen sich ein Geissler'scher Kaliapparat (im Wasserbade auf 50—60° erhalten) schliesst, der $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ g rothen Phosphor, in Wasser aufgeschlümmt, enthält, um Joddampf und Jodwasserstoffsäure zurückzuhalten. An den Kaliapparat schliessen sich zwei Kolben (A und B), welche mit 50 resp. 25 ccm obiger Silberlösung beschickt, das Jodmethyl absorbiren. Die Absorption ist beendet, wenn die Flüssigkeit über dem Niederschlag in A wieder klar wird, wozu $1\frac{1}{2}$ —2, höchstens $2\frac{1}{2}$ Stunden gehören. Der Inhalt von B wird, wenn er mit 5 Volumen Wasser verdünnt ungetrübt bleibt, nicht berücksichtigt. Den an den Röhren haftenden Niederschlag bringt

man in ein $\frac{1}{3}$ L-Becherglas. Die Flüssigkeit aus A dekantirt man von der Silberjodid-Silbernitratfällung in ein $\frac{1}{2}$ L-Becherglas, fügt noch 2—3 mal ca. 30 ccm Wasser hinzu, schwenkt um, lässt 1—2 Minuten absetzen und giesst vom sich bildenden Jodsilber ab. Letzteres wird in das $\frac{1}{3}$ L-Becherglas gebracht, mit 20 ccm verdünnter Salpetersäure versetzt und warmgestellt; die Flüssigkeit im $\frac{1}{2}$ L-Becherglas wird auf 300 ccm verdünnt, mit 2—3 Tropfen Salpetersäure versetzt und vom Alkohol durch Abdampfen befreit. — Die mitgetheilten Beleganalysen sind sehr zufriedenstellend. Gabriel.

Zur Kenntniss der Isocinchomeronsäure von H. Weidel und J. Herzig (*Monatsh. f. Chem.* 6, 976—988). Hantzsch (*diese Berichte* XVIII, 1747) vermuthet, dass die von Epstein (ebend. XIX, Ref. 19) dargestellte $\alpha\alpha'$ -Pyridindicarbonsäure identisch sei mit der Isocinchomeronsäure, welche Weidel und Herzig (ebend. XIII, 2421) dagegen als $\alpha\beta'$ oder $\beta\beta'$ -Dicarbonsäure angesprochen haben, da sie ihnen beim Erhitzen Nicotinsäure (β -Pyridincarbonsäure) lieferte; Hantzsch hält es aber für möglich, dass Weidel und Herzig's Säure nicht völlig rein und vielleicht mit Nicotinsäure oder auch $\alpha\beta'$ - oder $\beta\beta'$ -Dicarbonsäure vermischt gewesen sei. Verfasser haben nunmehr von neuem den Zerfall der Isocinchomeronsäure geprüft; letztere (Schmp. 235—236° resp. 236—237° unc.) war durch das schön krystallisirende saure Ammoniumsalz, $C_7H_4(NH_4)NO_4 + H_2O$, gereinigt, welches aus dem neutralen Salz durch Zusatz von Essigsäure erhalten wird, bei 252—253° (uncorr.) schmilzt und auch krystallographisch mit dem früher beschriebenen Salz übereinstimmt; diese Säure lieferte mit Essigsäure und etwas -anhydrid auf 220—230° 3 Stunden erhitzt 98.3 pCt. der Theorie an Nicotinsäure (krystallographisch identificirt); die Isocinchomeronsäure ($\alpha\beta'$ oder $\beta\beta'$) ist folglich nicht identisch mit der Hantzsch-Epstein'schen $\alpha\alpha'$ -Säure. Gabriel.

Ueber einige neue Pikrate von Alois Smolka (*Monatsh. f. Chem.* 6, 915—926). Die nachstehend beschriebenen Pikrate sind gelb, zeigen Farbenschimmer und wurden aus 95 pCt. Alkohol umkrystallisirt; Verfasser theilt ferner ihre Löslichkeit in Wasser und Alkohol mit. Aethylaminpikrat bildet Prismen, schmilzt bei 165° und zersetzt sich bei 169°; Asparaginpikrat, $C_4H_8N_3O_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$, stellt Prismen dar, welche sich bei ca. 180° zersetzen; Carbamidpikrat, $CON_2H_4 \cdot C_6H_3N_3O_7$, tritt in feinen Nadeln auf und schmilzt unter Zersetzung bei 142°. Anilinpikrat bildet Krystalle vom Schmelzpunkt 165°. *p*-Toluidinpikrat krystallisirt in flachen, bei 169° schmelzenden Prismen, α -Naphthylaminpikrat in glänzenden, bei 161° schmelzenden Prismenbüscheln. — Diphenylaminpikrat, dünne braunschwarze Tafeln, war nicht analysenrein zu erhalten, da es sogar

durch 95 pCt. Alkohol zersetzt wird; die Vereinigung von Pikrinsäure mit Camphor und mit Terpentinöl misslang, doch vermochte Lextreit (*Chem. Ztg.* 1885, 1580) Terpentinöl mit Pikrinsäure bei 150° zu verbinden.

Gabriel.

Physiologische Chemie.

Versuche über den Einfluss der Temperatur auf die Respiration des ruhenden Muskels von Max Rubner (*Arch. f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abth.* 1885, 38—66). Verfasser arbeitete auf Veranlassung von C. Ludwig an überlebenden Hundemuskel, welche mittels eines dem Ludwig-Sezelkow'schen ähnlichen Apparates mit defibrinirtem Blut durchspült wurden. Sauerstoffverbrauch und Kohlensäureausscheidung der Muskeln ergab sich aus den Veränderungen im Gasgehalt, welche das ausströmende Blut gegenüber dem zuströmenden zeigte. In der Regel wurde das zu den Versuchen dienende Kalbsblut mit (höchstens der gleichen Menge) einer Salzlösung verdünnt, welche 0.6 pCt. Chlornatrium und 0.1 pCt. Dinatriumphosphat enthielt. So gelang es, die Muskeln mehrere Stunden hindurch bei ungeschwächter Erregbarkeit zu erhalten. (Bei Anwendung von Hundeblood waren die Resultate noch günstiger); nach dieser Zeit sank die Erregbarkeit, während die Kohlensäureabscheidung noch einige Zeit im wesentlichen unverändert blieb, ähnlich wie in den Versuchen von Ludwig und Schmidt die Sauerstoffaufnahme. In dem für Reize völlig unempfindlich gewordenen Muskel konnte mit aller Sicherheit noch eine Sauerstoffzehrung nachgewiesen werden. Die Versuchstemperaturen schwankten zwischen 6.4 und 39.5°. Folgendes sind die erhaltenen Mittelzahlen:

Temperaturmittel	Pro Kilogramm Muskel in einer Stunde	
	Kohlensäure- ausscheidung	Sauerstoff- aufnahme
7.9°	48.12 cem	15.00 cem
12.24	50.52 >	15.00 >
26.2°	37.86 >	19.74 >
33.8°	49.80 >	39.42 >
38.8°	59.14 >	61.56 >

Mit Erhöhung der Temperatur trat also eine Steigerung der Sauerstoffaufnahme ein, besonders ausgesprochen bei der Körpertemperatur näher liegenden Temperaturgraden. Dagegen zeigte die Kohlensäureausscheidung sich fast ganz unabhängig von der Temperatur. Daher wurde der respiratorische Quotient $\frac{CO_2}{O_2}$ für stark abgekühlte Muskeln (bei 8.4° im Mittel) sehr hoch (3.28 im Mittel) gefunden, während er bei im Mittel 58.8° = 0.91 war, also einen der Respiration unversehrter normaler Thiere ungefähr entsprechenden Werth hatte. Dieser Befund liefert einen neuen Beweis dafür, dass die Bildung der Kohlensäure im Thierkörper von der Sauerstoffaufnahme nicht direct abhängig ist.

Herter.

Zur Desinfectionsfrage von M. Wolff (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1885, 177—179). Verfasser, welcher hauptsächlich die Prüfung von Desinfectionsapparaten behandelt, bestätigt die Ueberlegenheit der Desinfection durch Wasserdampf gegenüber derjenigen durch heisse Luft.

Herter.

Untersuchungen über die Blutkörperchenzahl und den Hämoglobingehalt des Blutes. Drei Abhandlungen von Jac. G. Otto (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 36, 21—72). Otto bestimmte den Gehalt an Oxyhämoglobin und an Hämoglobin im Blute mittels einer von Hüfner angegebenen Modification des Hüfner'schen Spectrophotometers (*Journ. pr. Chem.* 16, 290, 1877), welche Otto an obiger Stelle zuerst beschreibt. Für Oxyhämoglobin vom Hund bestimmte Verfasser nach v. Noorden (*ibid.* 4, 9, 1880) die Constanten A_0 und A_0' bei verschiedener Concentration der Lösung (0.0022356—0.0016184 g pro Cubikcentimeter) im Mittel zu 0.001880 und 0.001403 ($A_0 = \frac{c}{E_0}$, $A_0' = \frac{c}{E_0'}$, wenn durch c die Concentration, d. i. der Gehalt in Gramm pro Cubikcentimeter und durch E_0 und E_0' die Extinctioncoefficienten für die Regionen D 32 E—D 54 E. resp. D 63 E—D 84 E bezeichnet werden). Der wahrscheinliche procentische Fehler in dem Resultate berechnet sich zu 0.218 resp. 0.240 pCt. Zum Theil Bezug nehmend auf frühere Untersuchungen (v. Noorden, l. c., Otto, *Verh. d. wissensch. Ges. zu Christiania* 1882, No. 23, 1883, No. 4) führt Verfasser aus, dass diese Constanten nicht nur für Hundeblood, sondern auch für das Blut anderer Thiere und des Menschen Geltung haben. Gegen Hoppe-Seyler (*Handbuch d. physiol. u. pathol.-chem. Anal.* 1883, 21, 440) vertheidigt Otto die spectrophotometrische als die beste Methode der Oxyhämoglobinbestimmung; er betont die Nothwendigkeit einer genauen Justirung der Apparate und bringt Belege für den Vorzug des Hüfner'schen vor dem von Vierordt. Das zu untersuchende Blut wurde mit

zehntelprocentiger Natriumcarbonatlösung verdünnt. — Bei Zählung der Blutkörperchen wurde nach Hayem verfahren; als Verdünnungsflüssigkeit diente hier nach Worm-Müller (*Transfusion und Plethora*, Christiania 1875) eine 5 proc. Lösung von Natriumsulfat. — Zur Bestimmung des Gehaltes an locker gebundenem Sauerstoff im Hundeblood benutzte Verfasser das Hüfner'sche Verfahren (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 3, 1, 1879), nach welchem aus der Menge des spectrophotometrisch bestimmten Oxyhämoglobins der Sauerstoffgehalt berechnet wird; als Grundlage der Berechnung diente die von Hüfner (*Journ. pr. Chem.* 22, 283, 1880) bestimmte Sättigungscapacität des Hämoglobins (1.202 cem Sauerstoff bei 0° und 1 m Druck auf 1 g Hämoglobin). Die Bestimmung des Gehalts an Oxyhämoglobin (h_o) neben dem an Hämoglobin (h_r) im Blute geschieht nach den Formeln von Vierordt¹⁾:

$$h_r = \frac{A_r A_r' (E' A_o' - E A_o)}{A_o' A_r - A_o A_r'}$$

$$h_o = \frac{A_o A_o' (E A_r - E' A_r')}{A_o' A_r - A_o A_r'}$$

worin A_r und A_r' die spectrophotometrischen Constanten des Hämoglobins für die oben bezeichneten Spectralregionen, E und E' die beobachteten Extinctionscoefficienten bezeichnen. A_r bestimmte Otto zu 0.001543, A_r' zu 0.001895.

Die zur Feststellung der normalen Verhältnisse vorgenommenen Bestimmungen führten zu folgenden Mittelwerthen:

Species	Männliches Geschlecht		Weibliches Geschlecht		Bemerkungen
	Rothe Blutkörperchen pro Cubikmillimeter in Millionen	Hämoglobin pro 100 cem in Gramm	Rothe Blutkörperchen pro Cubikmillimeter in Millionen	Hämoglobin pro 100 cem in Gramm	
Mensch . .	5.3528	15.30	4.9966	14.46	Maximum
	4.7552	13.56	3.7573	11.58	Minimum
	4.9988	14.57	4.5847	13.27	Mittel
Hund . . .	8.9772	15.98	7.1442	14.98	Maximum
	4.1199	12.27	4.0393	12.06	Minimum
Kaninchen	5.2168	10.76	4.1396	9.41	Maximum
	4.1864	9.43	3.1000	7.88	Minimum

¹⁾ Die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectren und zur quantitativen chemischen Analyse. Tübingen 1873, 51.

Das Alter der zu diesen Bestimmungen dienenden Menschen war 19 bis 35 Jahr, das der Thiere war nicht bekannt. Es scheint, dass obige Werthe bei gesunden Menschen geringeren Schwankungen unterworfen sind, als bei Thieren. Dass diese Werthe beim männlichen Geschlecht grösser sind als beim weiblichen, ist ein für die Säugethiere allgemein gültiges Gesetz. — Bei Hunden erstreckten sich die Untersuchungen nicht nur auf das durch kleine Einstiche in die Haut erhaltene gemischte Blut, sondern es wurden auch aus den Cruralgefässen gesondert arterielles und venöses Blut zur vergleichenden Untersuchung entnommen und darin neben dem Oxyhämoglobin das nicht mit Sauerstoff verbundene Hämoglobin bestimmt. Das arterielle Blut enthielt stets ca. 1 pCt. Hämoglobin, dasselbe war also nie mit Sauerstoff völlig gesättigt (entsprechend den Angaben von Pflüger, Hüfner u. s. w.). Die Menge der Blutkörperchen und der Gehalt an Blutfarbstoff war constant geringer im arteriellen als im venösen Blut (bis 1 Million resp. 1 pCt. pro Cubikcentimeter), was durch Transsudation von Blutflüssigkeit im Capillargebiet zu erklären ist. Der Sauerstoffgehalt, in oben erwähnter Weise bestimmt, betrug bei männlichen Hunden im arteriellen Blut 17.049—13.735 cem, im venösen 13.482—10.536 cem, bei weiblichen im arteriellen Blut 16.396—12.833 cem, im venösen 11.039—10.109. — Nach Aderlässen findet bekanntlich ein Ersatz der verlorenen Blutbestandtheile statt. Die Analyse des nach einem Aderlass entnommenen Blutes zeigt eine etwas stärkere Verarmung an Hämoglobin als an Blutkörperchen. Bei einem Menschen war nach einem 0.5 pCt. des Körpergewichts betragenden Aderlass die Zahl der Blutkörperchen am vierten, der Hämoglobingehalt erst am siebenten Tage wieder völlig ergänzt (vergl. über diesen Fall *diese Berichte* XVIII, 719). Bei Hunden und Kaninchen wurde in einer Anzahl von Experimenten der allmähliche Ersatz der verlorenen Blutbestandtheile verfolgt, welcher in verschiedenen Fällen verschieden lange Zeit in Anspruch nahm: verzögernd wirkte schlechter Ernährungszustand, wiederholter Aderlass u. s. w. Trotz verringerten Gehaltes an Blutfarbstoff enthielt das eine halbe Stunde nach einem Aderlass entnommene arterielle Blut von Hunden ungefähr die gleiche Menge Sauerstoff wie das vorher entnommene, so dass das arterielle Blut nach dem Aderlass nahezu mit Sauerstoff gesättigt war (es enthielt nur noch ca. 0.53 pCt. reducirtes Hämoglobin), während das venöse kurz nach dem Aderlass einen beträchtlichen Mindergehalt an Sauerstoff zeigte. Letzteres enthielt zu dieser Zeit auch weniger Blutkörperchen und Blutfarbstoff als vorher (wohl in Folge einer in den Capillaren erfolgenden Aufsaugung von Flüssigkeit), so dass die Differenzen zwischen arteriellem und venösem Blut (siehe

oben) sehr verringert waren (vergl. D. Finkler (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 10, 368, 1875).

Herter.

Untersuchungen über die physiologische und therapeutische Wirkung des Acetophenons von Mairet und Combemale (*Compt. rend.* 102, 178—181). Nach Versuchen der Verfasser an gesunden und an geisteskranken Menschen ist Acetophenon, entgegen den Angaben von Dujardin-Baumetz und Bardet (*diese Berichte* XVIII, Ref. 712), kein Hypnoticum; auch seine Verwendbarkeit in der Psychiatrie erscheint zweifelhaft.

Gabriel.

Studien über das Chlorophyll von Victor Jodin (*Compt. rend.* 102, 264—267). Verfasser führt einige ältere Versuche an, welche gegen Regnard's Annahme (*diese Berichte* XIX, Ref. 31), dass Chlorophyll auch ausserhalb der Pflanzenzelle seine Wirkung (Zerlegung von Kohlensäure unter Sauerstoffentwicklung) übe, zu sprechen scheinen. Er erinnert daran, dass sich in getrockneten Blättern (selbst nach dem Wiederanfeuchten) und ebenso in (durch Verweilen in Stickstoff oder Wasserstoff) erstickten Blättern nicht mehr die Thätigkeit des Chlorophylls zeigt, und dass das Chlorophyll derjenigen Blätter, welche durch Erhitzung im Wasserbade ihre Respiration verloren haben, ebenso wie reine Chlorophylllösungen durch Wirkung des Lichtes unter Oxydation zerstört werden. Verfasser wirft schliesslich die Frage auf, ob das physiologisch nicht mehr wirksame, durch photochemische Wirkung oxydirbare Chlorophyll nichts desto weniger unter bestimmten Bedingungen seine Functionen umkehren und sich an einer Reduction, z. B. der Zersetzung der Kohlensäure, betheiligen könne; er glaubt, dass gewisse Pflanzenstoffe, z. B. Zucker, Tannin, Oele diese Wandlung veranlassen könnten und hat zunächst gefunden, dass Leinöl durch Zusatz von etwas Chlorophyll die Fähigkeit verliert, im Dunkeln Sauerstoff zu absorbiren, dagegen im Lichte Sauerstoff anscheinend stärker anzieht, als wenn es kein Chlorophyll enthält.

Gabriel.

Bericht über Patente

von Arthur Lehmann.

Apparate. Kaliwerke Aschersleben, Gewerkschaft in Aschersleben. Einrichtung zur continuirlichen Entleerung der im Vacuum eingedampften Laugen und der mit denselben abgeschiedenen Salze. (D. P. 34034 vom 1. Februar 1885. Kl. 62.) Das Vacuum ist mit einem barometrischen Abfallrohr versehen, welches unten in ein Abflussgefäss mündet und zum Schutz vor Abkühlung mit einem Dampfmantel umgeben ist. Durch Heben und Senken des Abflussgefässes oder seines Abflussrohres wird das Niveau in demselben so regulirt, dass der Abfluss auch bei verschiedenen Dampfspannungen im Vacuum regelmässig ist.

Prosper Prat in Lanildut (Departement Finistère, Frankreich). Apparat zur Erzeugung von Gasen, von gashaltigen Flüssigkeiten und zur Luftfiltration. (D. P. 34023 vom 30. Mai 1885. Kl. 12.) Eine Art der Gaserzeuger besteht im wesentlichen aus einem Gefäss, dessen unterer Raum durch Scheidewände getheilt ist. Die so gebildeten Abtheilungen nehmen die auf einander wirkenden Reagentien auf, die durch Umschütteln des Apparates gemischt werden. Zur Luftreinigung wird Luft durch diese Gefässe gesaugt. Es werden dann die Bodenabtheilungen mit passenden Flüssigkeiten gefüllt und Luftzuströmungsröhren bis unter den Spiegel der Flüssigkeiten geführt. — Bei der zweiten Art der Gaserzeuger werden die Reagentien durch getrennte, mit Ventil versehene Zuleitungsröhren einzeln eingeführt, indem man sie mittelst eines Gummiballes oder einer Pumpe ansaugt und dann in den Behälter drückt, in welchem sie auf einander einwirken.

Ludwig Rohrman in Krauschwitz bei Muskau und Max Hiller in Berlin. Absorptionsapparat. (D. P. 34398 vom 7. Juni 1885. Kl. 12.) Der Apparat ist dazu bestimmt, Gase zur Absorption mit über einander stehenden Flächen des Absorptionsmittels in Berührung zu bringen, wobei die Gase unten eingeführt werden und oben entweichen, während die Flüssigkeit oben zugegeben wird und unten abfließt. Die Neuerungen bestehen in der eigenthümlichen Zusammensetzung des Apparates aus einzelnen Theilen, die eine einfache Form haben und beim Zusammenfügen überall hydraulische Abschlüsse für das Gas bilden, so dass dasselbe nicht ins Freie gelangen kann.

Alfred Dun in Frankfurt a./M. Ein- und zweizelliges galvanisches Element. (D. P. 34228 vom 12. Juli 1885. Kl. 21.) Die Erregungsflüssigkeit besteht aus übermangansaurem oder mangansaurem Alkali mit Zusatz von freiem Alkali. Bei geöffnetem Strome bleibt die Flüssigkeit unverändert, während bei geschlossenem Strome sich am + Pole Zinkoxyd-Kali und am - Pole unter Reduction des übermangansauren bzw. mangansauren Salzes wieder freies Alkali bildet.

Conrad Pabst in Stettin. Eisenchlorid in Verbindung mit Ammoniak und Ammoniaksalzen als Erregungsflüssigkeit. (D. P. 34458 vom 24. April 1885. Kl. 21. 2. Zusatz zu No. 23994 vom 28. December 1882.) Nach dem Hauptpatent werden bei dem Element als Elektroden Kohle und Eisen und als Erregungsflüssigkeit Eisenchlorid nebst etwas Borsäure benutzt. Das Eisenchlorid wird am Kohlepol zu Chlorür reducirt, welches sich durch den Sauerstoff der Luft wieder in Chlorid verwandelt. Nach dem Zusatzpatent werden statt der Borsäure Ammoniak oder Ammoniaksalze hinzugefügt zur Vermeidung einer zu stürmischen Erregung.

Johannes Seyffart in Berlin. Dispersionspolarimeter zur Bestimmung der Drehung der Polarisationssebene für polarisirtes monochromatisches Licht beliebiger Wellenlänge. (D. P. 34339 vom 28. Juli 1885. Kl. 42.)

Metalle. William James Chrystal in Glasgow (Schottland). Verfahren zur Herstellung von chromsauren und doppelchromsauren Salzen. (D. P. 34041 vom 15. April 1885. Kl. 75.) Chromsaures und doppelchromsaures Kali bzw. Ammoniak werden durch doppelte Zersetzung der betreffenden Natronsalze mit schwefelsaurem Kali oder schwefelsaurem Ammoniak hergestellt. Bei der Bereitung der chromsauren Salze wird aus der Lösung durch Concentration und Herausfischen und durch nachfolgende Kühlung schwefelsaures Natron abgeschieden, während die chromsauren Salze in Lösung bleiben. Bei der Herstellung von doppelchromsauren Salzen lässt man die heisse, nahezu gesättigte Lösung abkühlen, wobei das doppelchromsaure Salz herauskrystallisirt.

H. J. F. Niewerth in Hannover. Legirungen. (Engl. P. 15644 vom 27. November 1884.) Die Legirungen (?) sollen aus den schweren Metallen und den Sulfiden derselben gebildet werden; eventuell sollen auch noch Sulfide der Alkalien und alkalischen Erden hinzugefügt werden.

G. W. Westmann in Stockholm. Redaction von Zink- und Eisenerzen. (Engl. P. 15861 vom 2. December 1884.)

Otto Hörenz in Radebeul bei Dresden. Verfahren zum Emailliren und Decoriren von Eisen, Metallen und Thonwaaren. (D. P. 34391 vom 1. Februar 1885. Kl. 48.) Um nicht mehr, wie bisher, beim Emailliren von Eisen und dergleichen die Grundmasse und die Deckmasse einzeln einzubrennen, soll der Grundmasse Wasserglas hinzugesetzt werden, welches beim Trocknen auf der Oberfläche eine dichte Schicht bildet, auf welche die Deckmasse aufgetragen wird. Es ist dann möglich, beide Schichten in einem Brande aufzuschmelzen, ohne dass sie in einander laufen.

Alkalien. Johanna Grouven geb. Huenicke, Martha und Elisabeth Grouven in Leipzig. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Ammoniumsulfat aus Torfmoor. (D. P. 34086 vom 12. August 1884. III. Zus. zu D. P. 2709 vom 13. März 1878¹⁾. Kl. 75.) Nach dem Hauptpatent wird eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak erhalten und behufs Umwandlung in Ammoniumsulfat mit Gyps bei 50–60° C. behandelt. Statt des Gypses soll nun fein gemahlener Cölestin verwandt werden. Mischt man aber äquivalente Mengen des kohlensauren Ammoniaks und des Cölestins, so werden nur $\frac{2}{3}$ des Letzteren zersetzt. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Umsetzung eine totale ist, wenn man wiederholt die Lösung des Sulfates abzieht und frische Mengen der Lösung von kohlensaurem Ammoniak hinzugeibt. Es scheint dies darauf zu beruhen, dass die Ammoniumcarbonatlösung bei einem gewissen Gehalt an Ammoniumsulfat ihre Lösungsfähigkeit für Strontiumsulfat verliert.

Kalk, Cement. S. de la Williams, Malvern und J. A. B. Bennet, Llyndale, King's heath, Worcestershire. Schacht-ofen. (Engl. P. 9357 vom 24. Juni 1884.) In dem Schacht-ofen befinden sich feuerfeste Röhren, welche im Innern Gaszuleitungs-röhren enthalten. Das Gas strömt aus Oeffnungen in diesen und mischt sich mit Luft, welche durch den Raum zwischen beide Röhren zugeführt wird. Die Flammen treten durch Oeffnungen in dem äusseren Rohre aus.

Kunststeine. E. Ramann in Eberswalde. Verfahren zur Herstellung eines fluorfreien Sintermittels für feuerfeste Massen. (D. F. 34032 vom 23. December 1884. Kl. 18.) Das Sintermittel wird erhalten, indem man Thonerdesilicate mit einer dem Kieselsäuregehalt entsprechenden Menge von Flussspath bei Luftzutritt glüht, bis alles Fluor ausgetrieben ist. Man mengt es mit dem gebrannten Magnesit oder Dolomit, knetet das Gemisch mit Wasser an, formt und brennt es.

¹⁾ Diese Berichte XI, 2034; XIV, 1588; XV, 2278.

Dünger. Michel Cahon in Brüssel. Verfahren zur Darstellung von saurem bezw. neutralem Calciumphosphat aus Phosphoriten oder Knochen durch Behandlung derselben mit stark kohlensäurehaltigem Wasser unter Druck. (D. P. 34010 vom 2. September 1884. Kl. 16.) Man stellt unter hohem Druck eine Lösung von Kohlensäure her und extrahirt damit unter demselben Drucke Phosphorite oder entfettete Knochen. Es gehen kohlensaurer und phosphorsaurer Kalk in Lösung, während Gangart bezw. Knochenknorpel ungelöst bleiben. Zieht man die Lösung ab und verringert den Druck, so entweicht Kohlensäure; es fällt kohlensaurer Kalk aus, während saurer phosphorsaurer Kalk gelöst bleibt. Wird jedoch während des Entweichens der Kohlensäure die Lösung auf 100° erwärmt, so fällt neben dem kohlensauren Kalk neutraler phosphorsaurer Kalk aus. Die Kohlensäure wird stets von neuem benutzt.

Walter Seldon Pierce in New-York (V. St. N. A.). Neuerungen in der Herstellung von Düngemitteln. (D. P. 34318 vom 6. Mai 1885. Kl. 16.) Eisenhaltige Thonerdephosphate geben bei directem Aufschliessen mit Schwefelsäure zähe, breiartige Massen, die sich schlecht streuen lassen. Um aus solchen oder ähnlichen Thonerdephosphaten ein pulveriges Düngemittel, das an der Luft nicht feucht wird, herzustellen, werden die Phosphate getrocknet, gemahlen, mit einer Lösung von 20 pCt. Ammoniumsulfat gemischt, hierauf mit 80 pCt. Schwefelsäure von 60—66° Be. gut gerührt, bei 50° C. getrocknet und pulverisirt.

Adolf von Tumpling in Sacka bei Königsbrück. Verfahren und Einrichtung, Knochenmehl zu fermentiren. (D. P. 34015 vom 4. März 1885. Kl. 16.) Das Knochenmehl wird mit Asche gemengt und abwechselnd mit Lagen von Dammerde in dünnen, schrägen Schichten in einer Grube aufgeschüttet. Die Grube enthält unten Saugröhren, mittelst deren man durch die geschichteten Massen nach unten Luft saugt. Durch eine Decke von Stallmist wird die Temperatur der Masse auf ca. 37° C. gehalten.

Brenn- und Leuchtstoffe. John Hanlon in New-York (V. St. N. A.). Apparat zur Erzeugung von Gas. (D. P. 34075 vom 21. Januar 1885. Kl. 26.) Der Apparat enthält einen Generator, welcher Heizgas zum Heizen von Retorten und von Fixirkammern liefert. Die Retorten, welche von aussen erhitzt werden, sind getheilt: in dem einen Theil wird Wassergas erzeugt, in dem anderen Theile werden durch Einführen von Mineralöl Kohlenwasserstoffdämpfe bereitet. Das Gasgemisch strömt in die Fixirkammern, welche mit feuerfesten Ziegeln ausgesetzt sind und abwechselnd durch Verbrennen

von Generatorgas geheizt werden bezw. zum Fixiren dienen. Das fixirte Gas wird zur Benutzung fortgeleitet.

Bleicherei. Georg Lunge in Zürich (Schweiz). Verfahren zur Entfernung von schädlichen Chlorverbindungen oder schwefliger Säure, welche nach dem Chloren oder Schwefeln in der Faser zurückgeblieben sind, mittelst Wasserstoffsperoxyd. (D. P. 34436 vom 2. Juli 1885. Kl. 8.) Das Wasserstoffsperoxyd wirkt als Antichlor, indem es seinen activen Sauerstoff zusammen mit demjenigen der unterchlorigen Säure abgibt, wodurch letztere bezw. ihre Salze zerstört werden. — Die Schwefligsäure, welche nach dem Schwefeln der Wolle und Seide hartnäckig in der Faser zurückgehalten wird, wird durch Wasserstoffsperoxyd in Schwefelsäure übergeführt, die sich leicht durch Waschen entfernen lässt.

Zucker. Société anonyme générale de maltose in Brüssel. Verfahren zur Herstellung von Maltosesyrup aus Stärke und stärkehaltigen Rohstoffen. (D. P. 34085 vom 22. August 1883. Kl. 89.) Bei der Verzuckerung der Stärke mit Malzauszug und einer Verzuckerungstemperatur von 48° C. soll man die Verzuckerungsdauer auf 12 bis 15 Stunden steigern können, ohne dass Buttersäure- und Milchsäuregährung eintritt, wenn man pro Hektoliter 7—29 g 25procentiger Salzsäure oder eine entsprechende Menge anderer Säure hinzusetzt. Man verfährt im ganzen so, dass man die Stärke unter Zusatz von Malzinfusion bei 80° C. verflüssigt, dann 30 Minuten bei 1½ Atmosphären Ueberdruck kocht, hierauf auf 48° C. abkühlt, wieder Malzaufguss und dann die Salzsäure hinzusetzt, durch Filtrirpapier filtrirt und das Filtrat bei 48° C. 12—15 Stunden der Verzuckerung überlässt. Die Maische wird hiernach auf Syrup verarbeitet und krystallisirt oder direct vergohren.

L. J. A. Lespermont, 9 Boulevard Sebastopol, Paris. Glycose. (Engl. P. 11557 vom 22. August 1884.) Das Patent betrifft einen Apparat zur Behandlung von Holz mit Salzsäuregas. Das Holz liegt in einem rotirenden Bleicylinder, durch dessen hohle Achse das Salzsäuregas, welches durch Einfallenlassen gewöhnlicher Salzsäure in concentrirte Schwefelsäure von 135° C. bereitet wird, einströmt. Der Bleicylinder wird während der ca. 14 Stunden lang dauernden Operation aussen mit Wasser gekühlt. Das Reactionsproduct wird filtrirt und die Lösung zur Abscheidung der Salzsäure im Vacuum bei niederer Temperatur eingedampft.

Gährungsgewerbe. Fr. Rath in Neuhaldensleben. Verfahren und Einrichtung zur Dephlegmirung von Alkohol- und anderen Dämpfen. (D. P. 34117 vom 20. Februar 1885. Kl. 6.) Die Alkoholdämpfe werden über Wasserflächen geleitet, um

dadurch abgekühlt zu werden und an das Wasser das Fuselöl abzugeben. Die hierfür dienende Einrichtung besteht wesentlich darin, dass man in der Rectificircolonne oben eine Anzahl Becken anordnet und diese mit Wasser speist; die in der Colonne emporsteigenden Alkoholdämpfe werden dann über das Wasser geleitet. Das Wasser wird aus den Becken gesondert abgelassen.

Nahrungsmittel. Joseph Franklin Gent in Columbus, Indiana, V. St. N.-A. Neuerung in der Bereitung von Cerealine aus Mais. (D. P. 34276 vom 9. September 1884. Kl. 6.) Der Mais wird zuerst eine Minute lang mit Dampf von etwa 160° C. gedämpft. Dann wird er nach bekanntem Verfahren (V. St.-P. 223 847) weiter behandelt, nämlich gequetscht und gesiebt, worauf das durch Sieben von den Hülsen und Keimen getrennte Mehl gedämpft und durch Trocknen zwischen heißen Walzen in dünne Scheibchen, das »Cerealine«, verwandelt wird.

Dr. Moritz Blumenthal in Grünau bei Berlin. Verfahren zur Darstellung reiner, nicht organisirter Fermente. (D. P. 34043 vom 5. Mai 1885. Kl. 12.) Das Verfahren bezweckt die Isolirung und Reinigung der Fermente, um sie in Gestalt von schleimfreien, wasserlöslichen Niederschlägen zu erhalten. Es dient besonders zur Darstellung von Pepsin, Chymosin (dem Ferment des Labmagens), Pankreatin und Diastase. Das Verfahren stützt sich darauf, dass schwach saure Kochsalzlösungen das Chymosin, Pepsin und Pankreatin, nicht aber den diese begleitenden Schleim lösen und dass die gelösten Fermente durch Eintragen pulverförmiger, löslicher Salze der Alkalien oder alkalischen Erden wieder abgeschieden werden. Säuert man ferner eine z. B. mit verdünnter Kochsalzlösung erhaltene schleimige Fermentlösung an, so ist der zuerst gebildete Niederschlag Schleim, später erst fällt das Ferment. Man kann somit die Fermentlösung durch Säure vom Schleim befreien und dann das Ferment durch Salze (besonders Kochsalz) ausfällen. Es hat sich ergeben, dass die Labmagenauszüge Chymosin und Pepsin enthalten. Wenn man ein Gemisch dieser beiden Fermente mit stärkeren, sauren Salzlösungen extrahirt, so geht nur Pepsin in Lösung. Durch Neutralisiren der Säure wird das Pepsin aus der Lösung abgeschieden. Man kann auch so verfahren, dass man dem Fermentauszug aus dem Labmagen zunächst Säuren hinzusetzt, um Schleim zu fällen, hierauf Salze (besonders Kochsalz) hinzusetzt, um Chymosin abzuschneiden, und dann neutralisirt, um einen Pepsinniederschlag zu erhalten. Das in Lösung befindliche Pepsin lässt sich übrigens auch durch Erzeugen eines indifferenten Niederschlages, wie Calciumphosphat, Cholesterin u. s. w. aus der Lösung niederschlagen. Man stellt nun in der praktischen Ausführung des Verfahrens zunächst Auszüge der ungereinigten

Fermente her, indem man als Lösungsmittel Salzlösungen, saure Salzlösungen, event. mit Zusatz von Conservierungsmitteln, ferner Glycerin benutzt. Aus diesen Lösungen fällt man durch Salze oder Säuren die rohen Fermente aus und reinigt diese unter Benutzung der angegebenen Mittel. — Wurde bei der Ausfällung der rohen oder gereinigten Fermente Säure benutzt, so werden die Niederschläge der Fermente durch Auswaschen mit concentrirter Kochsalzlösung von Säure befreit. Auf diese Weise gewinnt man aus dem Labmagen und der Bauchspeicheldrüse das Pepsin, Chymosin und Pankreatin. Die Diastase erhält man, indem man den Malzauszug durch Eintragen von Kochsalz fällt.

August Wikart in Einsiedeln, Schweiz. Apparat zum Conserviren von Fleisch u. s. w. mittelst antiseptischer Flüssigkeiten bezw. Dämpfe. (D. P. 34014 vom 21. Februar 1885. Kl. 53.) In den mit Fleisch gefüllten Behälter wird antiseptische Flüssigkeit eingebracht und Dampf eingeleitet. Nach Abschluss des Dampfes bildet sich in dem Behälter ein luftverdünnter Raum, wodurch die antiseptische Flüssigkeit schnell verdampft und in das Fleisch eindringt.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Die Verbrennung von Kohlenoxyd und Wasserstoff von Harold Dixon (*Chem. Soc.* 1886, 94—112; s. a. *diese Berichte* XVIII, Ref. 360, 565 und M. Traube *diese Berichte* XVIII, 1890). Zu nicht-entzündlichen Gemischen von trockenem Kohlenoxyd und Sauerstoff wurden verschiedene Gase zugeführt und dann der elektrische Funke durch das Gemenge schlagen gelassen. Explosion fand in jedem Falle statt, wenn das zugemischte Gas Wasserstoff enthielt (in den Versuchen bei Gegenwart H_2O , H_2S , H_4C_2 , H_2CO_2 , H_2N , H_{12}C_5 , HCl); bei Gegenwart wasserstofffreier Gase und Dämpfe (SO_2 , CS_2 , CO_2 , N_2O , C_2N , CCl_4) trat niemals Explosion ein. Nach dem Verfasser wirkt der Wasserdampf als Sauerstoffüberträger gemäss den Gleichungen: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ und $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$. Zur Unterstützung dieser Anschauung gegenüber Traube, welcher die Zerlegung des Wasserdampfes durch Kohlenoxyd verwirft, wurde eine Reihe verschiedener Versuche angestellt. In ein Eudiometer waren zwei Platinspiralen eingeschmolzen: Wurden dieselben durch einen Strom erwärmt, ohne dass sie im Dunkeln sichtbar erglühten, so erfuhr das Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserdampf keine Vergrösserung; solche tritt jedoch ein, wenn die Spiralen auf dunkle Rothglut gebracht wurden, und nimmt zu mit verstärkter Erhitzung der Platindrähte; nach einigen Stunden erreicht das Volumen einen Gleichgewichtszustand und wird durch Einführung von Kali auf das ursprüngliche zurückgeführt. Wird ein trockenes Gemenge von Kohlensäure und Wasserstoff denselben Einwirkungen unterworfen, so vermindert sich das Gasvolumen. Wird während des Versuches mit Kohlenoxyd und Wasserdampf die entstehende Kohlensäure durch Kali, während des Versuches mit Kohlensäure und Wasserstoff die gebildete Feuch-

tigkeit durch Phosphorsäureanhydrid entfernt, so gelingt die vollständige Oxydation des Kohlenoxydes, beziehentlich die Reduction der gesammten Kohlensäure. Wird das Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserdampf der Einwirkung von Inductionsfunken ausgesetzt, so findet eine Vergrößerung des Volumens statt, und eingeführtes Kali verursacht eine Contraction unter das ursprüngliche Volumen, wie nähere Prüfung erwies, wegen Bildung von Ameisensäure; dieselbe trat nicht auf bei Anwendung sehr kräftiger Funken. In einer Mischung von Kohlensäure und Wasserstoff bewirkte der Funkenstrom Contraction. Von einer Mischung von 3 Volumen Kohlenoxyd und 1 Volumen Sauerstoff wurde ein Theil, gesättigt mit Wasserdampf von 52° C., der andere unter gleichem Drucke aber mit Dampf von 68° C. im Eudiometer zur Explosion gebracht. Mit der Menge des Dampfes wächst das auf Kosten desselben oxydirte Volum Kohlenoxyd; dasselbe betrug im zweiten Versuche mehr als 10 pCt. der erzeugten Kohlensäure. — Die von Traube beobachtete Bildung von Wasserstoffsperoxyd bei der Verbrennung des Wasserstoffes wurde vom Verfasser auch constatirt; aber auch die Flamme von reinem Cyangas, auf die Oberfläche von reinem Wasser geleitet, erzeugt Wasserstoffhyperoxyd, und Cyangas, welches über Phosphorsäureanhydrid getrocknet worden ist, brennt in (gleichfalls getrockneter? v. Ref.) Luft oder Sauerstoffgas. Die Entstehung von Wasserstoffsperoxyd erscheint der Wärme zugeschrieben werden zu müssen, denn als 10 ccm reines Wasser in einem Porcellantiegel durch heissen Sand ohne Anwendung einer Flamme auf ein fünfstel des Volumens eingedampft worden war, gab der Rest eine deutliche Reaction auf Hyperoxyd. Ein durch lange Berührung mit wasserfreier Phosphorsäure getrocknetes Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff explodirt durch den Funken, welcher zwischen Platin, Silber- oder Aluminiumdrähten überspringt, die von occludirtem Wasserstoff oder Sauerstoff möglichst befreit worden sind. Aus früheren Versuchen des Verfassers über die Verbrennung von Gemischen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff mit unzureichender Menge Sauerstoff ergibt sich, dass bei Anwendung eines bestimmten Volumens Sauerstoff das Verhältniss von Wasserstoff zu Kohlenoxyd continuirlich vermindert werden kann, ohne Aenderung des Affinitätscoefficienten, bis der Wasserstoff nur noch das doppelte des Sauerstoffes beträgt; von diesem Punkte an wird der Affinitätscoefficient allmählich kleiner. Verfasser weist darauf hin, dass diese Thatsache die natürliche Folgerung aus der Hypothese sei, dass das Kohlenoxyd durch abwechselnde Reduction und Wiederentstehung von Dampf oxydirt werde, dass dieselbe aber mit Traube's Ansicht, nach welcher Wasserstoffhyperoxyd den Sauerstoff übertrage, nicht in Einklang zu bringen sei.

Scherbel.

(
v
g
C
c
2
E
ti
g
b
g
g
al
di

U
R
6
zi
M
bl
ur
zi
st
E
ur
st
di
17
w.
T.

Die Theorie von der Wechselwirkung des Kohlenoxydes, Wassers und Sauerstoffes: eine Bemerkung zu Dixon's Untersuchung über die Wirkung des Kohlenoxydes auf Wasserdampf von Henry E. Armstrong (*Chem. Soc.* 1886, 112—114). Verfasser hält Dixon gegenüber seine Ansicht von der Wirkung des Wasserdampfes bei der Verbrennung von Kohlenoxyd, der zufolge die Oxydation des Kohlenoxydes durch den Sauerstoff des Wassers abhängig ist von der gleichzeitigen Oxydation des Wasserstoffes des Wassers durch den freien Sauerstoff, so dass Wasserstoff in keinem Momente wirklich frei, vollkommen aufrecht.

Schertel.

Ueber die Elektrolyse der Salze von Adolphe Renard (*Compt. rend.* 102, 361—362). Nach des Verfassers Versuchen mit verdünnten Metallsalzlösungen steigt die Menge des elektrolytisch ausgeschiedenen Metalls proportional der Temperatur entsprechend der Gleichung $Pt = Po(1 + Kt)$, in welcher K mit abnehmender Concentration zunimmt; bei Kupfernitrat ist z. B. für die Concentrationen 2, 4, 16, 64 Zehntausendstel Atom Kupfer in 100 Theilen Lösung $K = 0.056, 0.052, 0.032, 0.021$. Wenn man den Abstand der Elektroden schrittweise verdoppelt, so nimmt das ausgeschiedene Metallgemenge im geometrischen Verhältniss von $r = 1.237$ (Mittel) ab; bei Kupfernitrat wurde z. B. für die Abstände 1, 2, 4, 8, 16, 32 cm gefunden 92, 76, $60\frac{1}{2}$, 50, $41\frac{1}{2}$, 32. Bei gleichem Abstand und gleichem Material der kreisförmigen Elektroden ist das Gewicht des abgeschiedenen Metalls dem Durchmesser, also der Quadratwurzel, aus der Oberfläche proportional.

Gabriel.

I. Modificationen schwefelsaurer Doppelsalze von Spencer Umfreville Pickering (*Chem. Soc.* 1886, 1—12; s. diese Berichte XVII, Ref. 2 und 46). Kupferkaliumsulfat. Das Salz $CuK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ verliert bei 100° alles Wasser, ohne seine dunkelblaue Farbe zu ändern; durch Erhitzen auf $150-200^\circ$ wird es in eine fast weisse Modification verwandelt, welche zwischen $300-400^\circ$ in eine blaue oder blaugrüne übergeht. Diese bleibt unverändert bei weiterem Erhitzen, und selbst das geschmolzene Salz kehrt beim Erkalten wieder in die zuletzt genannte Form zurück. Die bei niedriger Temperatur dargestellte blaue (α) Modification löst sich in Wasser (von 18.5°) unter Entbindung von 9709 Cal., die weisse (β) unter Entbindung von 6200 Cal. und die blaugrüne (γ) entwickelt 8407 Cal. — Kaliummagnesiumsulfat. Die zwischen $110-155^\circ$ entwässerten Proben besaßen alle dieselbe Lösungswärme, nämlich 12037 Cal. War das Salz bis auf 170° erhitzt worden, so wurde eine beträchtliche Abnahme der Lösungswärme beobachtet, und die Abnahme wächst rasch mit der erhöhten Temperatur und erreicht den grössten Werth bei den geschmolzenen

[12*]

Portionen, deren Lösungswärme nur noch 7400 Cal. beträgt. Zwischen der ersten Modification und dem geschmolzenen Salze konnte keine intermediäre Form beobachtet werden.

Schertel.

II. Modificationen schwefelsaurer Doppelsalze. II. Theil.
Bestimmung der specifischen Wärmen von Spencer Umfreville Pickering (*Chem. Soc.* 1886, 12—16). Die specifischen Wärmen der oben beschriebenen drei Modificationen des wasserfreien Kaliumkupfersulfates sind: α -Modification = 56.025 oder 0.168 für die Gewichtseinheit; β -Modification = 51.24 beziehentlich 0.154; γ -Modification = 58.735 beziehentlich 0.176. Die Summen der specifischen Wärmen von Kupfersulfat und Kaliumsulfat beträgt 54.46 beziehentlich 0.164, sonach nahe denselben Werth wie bei der α -Modification. Da nach Person die specifische Wärme wasserhaltiger Salze gleich der Summe der specifischen Wärmen des wasserfreien Salzes und des damit verbundenen Wassers ist, letzteres in festem Zustande angenommen, so erscheint in der bei der niedrigsten Temperatur aus dem krystallisirten Salze erhaltenen α -Modification das Kaliumsulfat die Rolle des Wassers in dem einfachen krystallisirten Kupfersulfat zu spielen.

Schertel.

Reaction des Kupfers mit wässerigen Lösungen der schwefeligen Säure von M. Causse (*Bull. soc. chim.* 45, 3). Lässt man in verschlossener Flasche Kupferspähe in Berührung mit einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure, so giebt nach einigen Tagen die blaugrün gefärbte Flüssigkeit die Reactionen der hydroschwefligen Säure.

Schertel.

Ueber das Verhalten des Phosphorwasserstoffgases gegen einige Quecksilberverbindungen von K. A. Aschan (*Chem. Zeitg.* 10, 82 und 102—103). Bei der Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf eine wässrige Lösung von Quecksilberchlorid entsteht 1) ein (schon von H. Rose beobachtetes) gelbes Doppelsalz $3\text{Hg}_3\text{P}_2 + 7\text{HgCl}_2$, welches bei 110—120° unter Abscheidung von Quecksilber zersetzt wird; beim Erwärmen mit Wasser erfolgt Zersetzung in Quecksilber, Phosphorsäure und Salzsäure; 2) eine leicht zersetzbare rothe Verbindung $4\text{Hg}_3\text{P}_2 + 5\text{HgCl}_2$, welche beim Schütteln mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung in die gelbe übergeht; 3) eine braune Verbindung $\text{Hg}_3\text{P}_2 + \text{HgCl}_2$, ebenso leicht zersetzbar wie die rothe Verbindung; sie geht beim Schütteln mit Quecksilberchlorid nicht in die vorerwähnten Verbindungen über. Für die gelbe Verbindung stellte Rose die Formel $2(\text{PHg}_2\text{Cl}, \text{HgCl}_2) + 3\text{H}_2\text{O}$ auf. Quecksilbernitrat und Phosphorwasserstoff liefern weisse und graue Doppelverbindungen, welche mit grosser Heftigkeit explodiren. Beim Hindurchleiten von Phosphorwasserstoffgas durch in Alkohol suspendirtes Mercurcarbonat entsteht eine schwarze Verbindung, in welcher auf 1 Atom Phosphor

9 Atome Quecksilber enthalten sind. Phosphorquecksilber konnte in keinem Fall erhalten werden.

F. Mylius.

Ueber die specifischen Gewichte der Quecksilbersublimat-Lösungen in Wasser und in Alkohol von J. Schröder (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1886 [1], 18—25). Die Bestimmungen wurden im Pyknometer ausgeführt und das wahre Gewicht (ρ) der Lösungen nach der Formel $\rho = P + (v + v_1 - v_2) \delta$ berechnet, in welcher P das beobachtete Gewicht, δ das Gewicht eines ccm Wasser bei dem Barometerstand und der Temperatur der Beobachtung und v , v_1 und v_2 die Volumina des Glases des Pyknometers, der Lösung und der Gewichte bedeuten. Die Genauigkeit der Beobachtungen betrug für das Gewicht 0.001 g, für das Volumen 0.001 ccm und für die Temperatur 0.1° C. (bei 30° 0.2° C.). Das Quecksilberchlorid war zweimal umkrystallisirt und bis zu constantem Gewichte getrocknet worden. Die folgende Tabelle zeigt die auf Wasser bei 4° bezogenen specifischen Gewichte der verschiedenen Quecksilbersublimat-Lösungen in Wasser bei 0°, 10°, 20° und 30° und zwar nach der Berechnung aus den bei den Beobachtungs-Temperaturen erhaltenen Daten unter Zugrundelegung der von Mendelejew für den Ausdehnungscoefficienten von Wasser bei Temperaturveränderung gegebenen Formel $\frac{1}{\delta_0} \frac{d\delta}{dt} = 0.646 - 0.164t + 0.00142t^2$.

Gehalt in pCt.	4.72	3.57	2.42	1.22
0°	1.04070	1.03050	1.02035	1.01008
10°	1.04033	1.03022	1.02018	1.00990
20°	1.03856	1.02855	1.01856	1.00835
30°	1.03566	1.02577	1.01585	1.00575

Folgende Tabelle zeigt die specifischen Gewichte der Quecksilbersublimat-Lösungen in Alkohol.

Gehalt in pCt.	0°	10°	20°	30°
0	0.83135	0.82286	0.81435	0.80594
1.22	0.8397	0.8312	0.8228	0.8141
2.38	0.8484	0.8399	0.8314	0.8227
4.42	0.8635	0.8549	0.8463	0.8375
8.56	0.8966	0.8877	0.8789	0.8698
12.43	0.9306	0.9213	0.9119	0.9024
15.91	0.9629	0.9523	0.9425	0.9329
19.32	0.9951	0.9852	0.9753	0.9652
22.46	1.0285	1.0184	1.0083	0.9982

Jawein.

Ueber das Verhalten von Jodkalium zu lufthaltigem destillirtem Wasser und über die Prüfung des Jodkaliums von J. Mühe (*Pharm. Centralh.* XXVII, 55—57). Es wird behauptet, dass Kohlensäure im Stande sei, aus Jodkaliumlösung Jod in Freiheit zu setzen; aus der Abhandlung ist jedoch nicht ersichtlich, auf welche Weise die Oxydation bewirkt wird.

F. Mylius.

Ueber einige neue Vanadiumverbindungen von J. T. Brierley (*Chem. Soc.* 1886, 30—36). Wird die blaue Lösung von schwefelsaurem Vanadindioxyd mit der farblosen Lösung eines alkalischen Metavanadates gemischt, so entsteht eine dunkelgrüne Masse, welche auf Zusatz eines geringen Ueberschusses von Aetznatron rasch eine tief schwarze Farbe annimmt und metallglänzende, purpurne oder dunkelgrüne Krystalle liefert, in welchen der Sauerstoffgehalt des Metalles zwischen V_2O_4 und V_2O_5 liegt. Roscoe hat früher beobachtet, dass das schwarze Vanadiumtrioxyd bei mehrmonatlichem Liegen an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff und Feuchtigkeit in eine licht graugrüne Verbindung übergehe. Ein so erhaltenes intermediäres Oxyd hatte nach Analyse des Verfassers die Zusammensetzung $V_2O_4, 2V_2O_5 + 8H_2O$. Durch gelindes Erhitzen des unten beschriebenen unlöslichen Ammoniumsalzes wird ein intermediäres Oxyd erhalten, welches rasch Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und eine dunkelgrüne Farbe annimmt; es zeigt dann die Zusammensetzung $3(V_2O_4, V_2O_5) + 8H_2O$. — Intermediäre Salze. 1. Lösliches Natronsalz, $2V_2O_4, V_2O_5, 2Na_2O + 13H_2O$. 12 g Vanadinsäure werden durch Kochen mit einer Lösung von schwefliger Säure unter allmählichem Zusatz kleiner Mengen von Schwefelsäure reducirt, und nachdem jede Spur schwefliger Säure durch Kochen entfernt, mit einer heissen Lösung von 6 g Vanadinsäure in überschüssigem Aetznatron versetzt. Die Mischung wird mit Natron leicht alkalisch gemacht und nach kurzem Stehen mit einem geringen Ueberschuss von Essigsäure versetzt, zum Sieden erhitzt und filtrirt. Aus dem erkalteten Filtrate wird das neue Vanadiumsalz durch Zusatz einer kalt gesättigten Lösung von Natriumacetat in schwarzen, glänzenden, kurzen, hexagonalen Prismen ausgefällt, welche bei 15° das specifische Gewicht 1.327 besitzen. 2. Lösliches Kaliumsalz, $2V_2O_4, V_2O_5, 2K_2O + 6H_2O$, wird auf ähnliche Weise wie das Natriumsalz dargestellt und krystallisirt aus der mit Kaliumacetat versetzten und auf ein geringes Volumen eingedampften Lösung in kleinen, dunklen Krystallen. Beim Auflösen derselben bleibt ein unlösliches, purpurfarbiges Salz, aus dem dunkelgrünen Filtrate erhält man durch Versetzen mit Kaliumacetat und Eindampfen Krystalle von obiger Zusammensetzung und dem specifischen Gewicht 1.389 bei 15° . 3. Unlösliches Kaliumsalz, $2V_2O_4, 4V_2O_5, 5K_2O + H_2O$. Das oben erwähnte pur-

purne, unlösliche Salz kann aus der Mutterlauge des Natriumsalzes durch Versetzen mit etwas festem Kaliumacetat und Kochen bis zum Auftreten metallglänzender Krystalle erhalten werden; das spezifische Gewicht derselben beträgt 1.213. 4. Lösliches Ammoniumsalz, $2V_2O_4, 2V_2O_5, (NH_4)_2O + 14H_2O$. Von einer ammoniakalischen Vanadinsäurelösung werden zwei Drittel zu Vanadindioxyd reducirt, mit dem unveränderten Antheile gemischt und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Die dunkelgrüne Lösung, mit Essigsäure schwach angesäuert und mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt, liefert schwärzlich grüne Krystalle des bezeichneten Salzes. Wird die ammoniakalische Lösung desselben mit Chlorammonium versetzt und einige Zeit gelinde erwärmt, so scheidet sich das unlösliche Salz, $2V_2O_4, 4V_2O_5, 3(NH_4)_2O + 6H_2O$, in kleinen, purpurfarbigen, metallglänzenden, achtseitigen Blättchen aus, deren spezifisches Gewicht 1.335 ist. Schertel.

Ueber Darstellung der Phosphorsäure aus Phosphor von G. A. Ziegeler (*Pharm. Centralh.* 26, 421—422). Verfasser hat die Beobachtung gemacht, dass bei Anwesenheit von Jod die Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure mittelst Salpetersäure rascher und glatter von Statten geht, als ohne Jod. Der Zusatz von Jod hat sich nach der Concentration der Säure, wie nach der herrschenden Lufttemperatur zu richten, und dürfte zwischen 0.3—0.6 g auf 100 g Phosphor betragen. Bei Anwendung von Säure von bestimmter Stärke dürfte das richtige Quantum Jod, um die Oxydation in 3—4 Stunden zu vollenden, leicht gefunden werden können, und würde dann nicht nur eine Ersparniss an Salpetersäure, sondern auch an Zeit und Arbeit erzielt werden. Proskauer.

Ueber die Darstellung des Vanadins aus Magnetit: über das Verhalten einiger Vanadinverbindungen gegen Reagentien, über die quantitative Bestimmung desselben und Trennung vom Chrom von Edo Claassen (*Amer. Chem. Journ.* 7, 349). Die Einzelheiten dieser Abhandlung eignen sich nicht zum Auszuge. Schertel.

Ueber die Zersetzung von Chlorammoniumlösung durch kohlensauren Kalk von Frank L. Teed (*Journ. Soc. of Chem. Industry IV*, 709—710). Laut einem von James Young patentirten Verfahren wird das beim Ammoniaksodaprocess erzeugte Chlorammonium durch Kochen mit Calcium- oder Magnesiumcarbonat zersetzt. Diese Zersetzung ist nach Versuchen des Verfassers nur bei Anwendung verdünnter Lösungen vollständig. Schertel.

Molybdänglanz. Sein Vorkommen in Norwegen und seine Anwendbarkeit von C. Weltz (*Berg- u. Hüttenm. Ztg.* XLIV, 557 bis 558). Molybdänglanz wird in neuerer Zeit in relativ reichlicher

Menge in den erzführenden Granitgängen Telemarkens im südwestlichen Norwegen gewonnen, so dass nach einer technischen Verwendung gesucht wird.

F. Mylius.

Organische Chemie.

Ueber die Einwirkung der Essigsäure auf Terpentinöl von G. Bouchardat und J. Lafont (*Compt. rend.* 102, 318—321, vergl. diese Berichte XIX, Ref. Heft 4). Links drehendes, französisches Terpentinöl ($[\alpha]_D = -39.6^\circ$) wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Eisessig. Verfasser fanden bei der Untersuchung einer Mischung beider Körper, welche 6 Monate gestanden hatte, folgende Producte: 1) einen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, welcher das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -44.95^\circ$ zeigt und ein Monochlorhydrat liefert, welches mit dem aus dem angewandten Terpentinöl erhältlichen identisch ist; 2) ein Isomeres, $C_{10}H_{16}$, vom Siedepunkt 175° und der Drehung $[\alpha]_D = -62.15^\circ$, welches ein Dichlorhydrat giebt; 3) Monoacetate, $C_{10}H_{16}(C_2H_4O_2)$, welche zwei ganz verschiedenen Reihen angehören: das eine, reichlich auftretende, siedet bei 115° (im Vacuum), hat die Dichte 0.9827 und die Drehung $[\alpha]_D = -58.4^\circ$ bei 15° und giebt mit Salzsäuregas Terpentindichlorhydrat vom Schmelzpunkt $46-48^\circ$; das andre siedet bei $95-105^\circ$ (im Vacuum), hat die Dichte 0.9820 bei 0° und die Drehung $[\alpha]_D = 1.65^\circ$ (?) und verbindet sich nicht mit Salzsäure.

Gabriel.

Ueber eine Verbindung von Essigäther mit Magnesiumchlorid von J. Allain le Canu (*Compt. rend.* 102, 363—365). Wenn man wasserfreies Magnesiumchlorid in Essigäther löst, so scheiden sich aus der dicken Flüssigkeit Krystalle aus, welche auf Thonplatten getrocknet annähernd die Zusammensetzung $MgCl_2 + 2C_4H_8O_2$ aufweisen.

Gabriel.

Einfluss des sauren Ammoniumoxalates auf die Löslichkeit des neutralen Ammoniumoxalates von R. Engel (*Compt. rend.* 102, 365—368). Neutrales Ammoniumoxalat löst sich zu 2.215 g in 100 g Wasser. Die Löslichkeit des sauren Ammoniumoxalates lässt sich nicht scharf bestimmen, da es durch Wasser grossentheils in

neutrales und vierfach saures Salz zerfällt, welches letzteres in Gegenwart überschüssigen sauren Salzes wenigstens theilweise ausfällt. — Setzt man zu einer Lösung von neutralem Ammoniumoxalat, in welcher sich ungelöstes Salz befindet, immer neue Mengen Oxalsäure oder saures Ammoniumoxalat, so besteht in der Lösung zwischen der freien Oxalsäure und dem Ammoniak eine durch die Gleichung $m \log y = \log k + \log x$ ausgedrückte Beziehung, in welcher y die Menge Normalschwefelsäure, die zur Absättigung des in 10 ccm Lösung enthaltenen Ammoniaks nöthig ist, x die zur Neutralisation von 10 ccm Lösung nöthige Menge Normalkali und m ($= 2.74$) und $\log k$ ($= 1.517636$) Constanten bedeuten; die Mengen des gleichzeitig in Lösung befindlichen neutralen und sauren Salzes stellte sich bei diesen Versuchen auf $3.54:0$, $2.65:1.45$, $2.475:2.525$, $2.38:2.9$, d. h. die gelöste Menge des einen Salzes steigt, wenn die des anderen fällt. Deshalb löst sich ein schwerlösliches Salz nur spurenweise in der gesättigten Lösung eines leichtlöslichen Salzes. Gabriel.

Ueber γ -Brom- und -Jodbuttersäure von Louis Henry (*Compt. rend.* 102, 368—370). γ -Butyrolacton (*diese Berichte* XIX, Ref. 13) wird mit dem gleichen Volumen Wasser vermischt, gekühlt und mit Jodwasserstoff gesättigt: es scheidet sich γ -Jodbuttersäure, $JCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, in farblosen, am Licht sich bräunenden Tafeln oder Blättchen ab, welche wenig selbst in heissem Wasser, leicht in den anderen üblichen Lösungsmitteln löslich sind, bei $40-41^\circ$ schmelzen und in Methylalkohol (ebenso Aethylalkohol) gelöst, durch Schwefelsäure ätherificirt werden; der Methyläther der Säure riecht angenehm und bildet eine bei $198-200^\circ$ siedende Flüssigkeit von der Dichte 1.666 bei 5° . — In analoger Weise lässt sich γ -Brombuttersäure bereiten, wenn man die mit Bromwasserstoff gesättigte Lösung des Butyrolactons im Wasserbade einige Zeit erhitzt; die Säure bildet rhombische Tafeln und Blätter, bleibt an der Luft farblos, löst sich besser in Wasser als die Jodverbindung und leicht in den üblichen Lösungsmitteln, und schmilzt bei $32-33^\circ$; ihre Methyl- resp. Aethyläther siedend bei $186-187^\circ$ (757 mm) resp. $196-197^\circ$ (748 mm) und haben die Dichten 1.45 resp. 1.363 bei 5° . Gabriel.

Ueber den Austausch von Chlor, Brom und Jod zwischen organischen und anorganischen Halogenverbindungen von Heinrich Spindler (*Ann.* 231, 257—285). Im Anschlusse an die Arbeiten von Brix und von Köhnlein über den Austausch von Halogenen zwischen organischen und anorganischen Verbindungen (*diese Berichte* XVII, Ref. 460 ff.) hat Verfasser versucht, den Einfluss der Zusammensetzung und Constitution der organischen Verbindungen auf ihre Umsetzbarkeit und die Gesetzmässigkeiten des Umsatzes zu ermitteln. Er benutzt zu seinen Versuchen geschmolzenes Jodcalcium

(Schmp. 70–80°, 3 $\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser enthaltend), welches er auf die betreffenden sorgfältig gereinigten, organischen Halogenverbindungen in evacuirten Röhren bei 70–75° 120 Stunden einwirken lässt, und zwar unter Ausschluss von Feuchtigkeit, weil sie Jodabscheidung bewirken würde. Die Resultate sind in folgender Tabelle verzeichnet, deren zweite Columne das angewandte Mengenverhältniss von Substanz zu wasserhaltigem Jodcalcium angiebt.

S u b s t a n z		Umsatz in Procenten
Monochlorbenzol, C ₆ H ₅ Cl	äquivalent	0 ¹⁾
Methylenchlorid, CH ₂ Cl ₂	2.8 : 9.7 g	63.383
Chloroform, CHCl ₃	1.35 : 5 g	17.401
Tetrachlorkohlenstoff, CCl ₄	2.3 : 8.8 g	14.443
Aethylenchlorobromid, CH ₂ Cl . CH ₂ Br	3.8 : 7.8 g	92.965
Aethylenchlorid, CH ₂ Cl . CH ₂ Cl	1.4 : 4.2 g	86.254
Aethylidenchlorobrom, CH ₃ . CHClBr	2.65 : 5.5 g	62.221
Aethylidenchlorid, CH ₃ . CHCl ₂	1.6 : 4.7 g	40.600
Chloräthylenchlorid, CH ₂ Cl : CHCl ₂	1.5 : 5 g	7.290
Tetrachloräthan, CHCl ₂ . CHCl ₂	1.3 : 4.6 g	1.323
Pentachloräthan, CHCl ₂ . CCl ₃	1.1 : 4 g	1.720
Hexachloräthan, CCl ₃ . CCl ₃	äquivalent	0
Allylchlorid, CH ₂ . CH . CH ₂ Cl	2.1 : 4.1 g	96.294
Isopropylbromid, CH ₃ . CHBr . CH ₃	3.1 : 3.8 g	82.066
β-Dichlorhydrin, CH ₂ Cl . CHCl . CH ₂ OH	2.75 : 6.3 g	93.30 ²⁾
Propylbromid, CH ₂ Br . CH ₂ CH ₃	3 : 3.6 g	76.648
Trichlorhydrin, CH ₂ Cl . CHCl . CH ₂ Cl	2.4 : 7.25 g	59.150 ²⁾
Chloracetylchlorid, ClCH ₂ COCl	äquivalent	100 ²⁾
Chloressigester, Cl ₂ CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	3.1 : 3.75 g	93.048
Dichloressigester, Cl ₂ CH . CO ₂ C ₂ H ₅	2.75 : 5.15 g	91.923
Acetylchlorid, CH ₃ COCl	3.4 : 6.4 g	39.258

Bei den Versuchen mit Chloral wurde Jodabscheidung, und bei denjenigen mit Chlorpikrin und Dichlordinitromethan wurde Abscheidung von Jod und Kohle u. s. w. beobachtet. — Das zu den beschriebenen Versuchen benutzte wasserhaltige Calciumjodid er-

¹⁾ Bei höheren Temperaturen Spuren von Umsatz.

²⁾ Vollständige Versetzung des organischen Jodids.

wies sich (wahrscheinlich wegen des niedrigen Schmelzpunktes) viel reactionsfähiger als das wasserfreie Salz (vergl. auch van Romburgh, *diese Berichte* XVI, 392.) — Aus den erhaltenen Resultaten zieht Verfasser u. a. folgende Schlüsse: Chlor und Brom lassen sich etwa gleich leicht durch Jod ersetzen, und der Austausch erfolgt um so schneller, je weniger Halogenatome vorhanden und je mehr sie (bei Isomeren) in der Molekel vertheilt sind. — Aus Chlorobromiden kann man mittelst Jodcalciums nicht Bromo- oder Chlorjodide erzielen, dagegen erscheint es nach anderweitigen Versuchen möglich, in einer mehrere Jodatome enthaltenden Verbindung das Jod theilweise durch Chlor oder Brom zu ersetzen.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Halogenverbindungen des Aluminiums auf halogensubstituirte Kohlenwasserstoffe von Conrad Kerez (*Ann.* 281, 285—307). Köhnlein (*diese Berichte* XVI, 560) hat eine Methode zur Darstellung der gesättigten Kohlenwasserstoffe angegeben, welche darauf beruht, dass bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Propyljodid (und seine Homologen) der aus einem Theil des Propyljodids abgespaltene Jodwasserstoff den Rest zu dem entsprechenden Paraffin reducirt. Verfasser untersucht nunmehr die Abhängigkeit dieser Reaction von Druck und Masse sowie das Verhalten des Aluminiumbromids und -jodids unter analogen Verhältnissen. Die erhaltenen Resultate sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt, welche die Substanzmengen in Aequivalenten angiebt:

A.	C_3H_7Cl	Al_3Cl	C_3H_6	HCl		Temperatur	Erhitzungsdauer
	100	421.74	qual. best.	nicht best.		126°	9 Std.
	100	597.4	» »	98.26		128°	10 »
B.	C_3H_7J	Al_3Cl	C_3H_8	HJ	J		
	100	245.8	75.73			130°	10 »
	100	106.5		28.76	52.09	120°	14 »
	100	100.8	48.03			120°	14 »
	100	190.9	60.84	12.45	54.2	120°	14 »
	100	53.2	61.47	27.19	48.23	120°	14 »
	100	62.1	63.8			110°	6 »
	100	40.9	62.19			110°	9 »
	100	86.9	54.38			108°	7 »
	100	51.4	73.85			108°	7 »
	100	524.5	C_3H_6 108.9			+ 15°	4320 »

C.	C_3H_7Cl	Al_3Br	C_3H_6	HCl		Temperatur	Erhitzungsdauer
	100	160.8	72.84			140°	9 Std.
	100	259.7		110.1		140°	9 »
D.	C_3H_7J	Al_3Br	C_3H_6	HJ	J		
	100	312.1	97.81			123°	17 »
	100	383.5		72.15	44.30	123°	17 »
E.	$n^{1-}C_3H_7Cl$	Al_3J	C_3H_6	HCl	J		
	100	150.0	88.91			118°	18 »
	100	170.6		93.96	55.60	118°	18 »
F.	$n^{1-}C_3H_7J$	Al_3J	C_3H_6	HJ	J		
	100	214.1	97.63			123°	9 »
	100	308.8		258.8	150.0	128°	10 »

Hieraus ergibt sich, »dass nur das Aluminiumchlorid und auch dieses nur bei höherer Temperatur aus einem Alkoholjodid einen Grenzkohlenwasserstoff (Propan) bildete, während alle anderen Combinationen einen ungesättigten Kohlenwasserstoff (Propylen) lieferten.« Die Menge des gebildeten Kohlenwasserstoffs steht in keinem einfachen und unveränderlichen Verhältniss zum angewandten Aluminiumsalz. — Ferner wurde nachgewiesen, dass der Verlauf der Reaction zwischen Aluminiumchlorid und Propyljodid oberhalb einer gewissen Druckgrösse von der Verschiedenheit des Druckes nicht beeinflusst wird.

Gabriel.

Ueber die Dichlortoluole und Dichlorbenzoesäuren von Eugen Lellmann und Carl Klotz (*Ann.* 281, 308—326). Zur Aufklärung der Unsicherheiten bezüglich der Dichlortoluole haben Verfasser diese Verbindungen — und zwar zunächst 4 derselben — nach Methoden dargestellt, welche ein von Isomeren freies Product liefern. 1) (*a*)-*o*-Dichlortoluol ($CH_3 : Cl : Cl = 1 : 3 : 4$) wurde bereitet, indem man *p*-Acetoluid durch Chlor in *m*-Chlor-*p*-acetoluid (Schmp. 114—115°, nicht 99° [Wroblewski]), dieses in *m*-Chlor-*p*-toluidin (Schmp. 7°, Sdp. 218—219° [uncorr.] bei 732 mm) verwandelt und die Diazoverbindung des letzteren mit Kupferchlorürlösung umsetzte; der Dichlorkörper siedet bei 200.5° (uncorr.) unter 741 mm Druck, zeigt die Dichte 1.2512 bei 20° und wird durch Salpetersäure bei 130—140° (2 Tage) zu (*a*)-*o*-Dichlorbenzoesäure oxydirt,

welche nach der Sublimation lange, bei 201° schmelzende Nadeln bildet. 2) (α)-*m*-Dichlortoluol ($\text{CH}_3:\text{Cl}:\text{Cl} = 1:2:4$) zeigt, in analoger Weise aus *o*-Chlor-*p*-amidotoluol (*diese Berichte* XVII, 530) bereitet, den Siedepunkt 194° (uncorr.) bei 745 mm Druck und die Dichte 1.24597 bei 20°, und geht durch Oxydation in (α)-*m*-Dichlorbenzoësäure vom Schmelzpunkt 158° über, deren Baryumsalz, $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{CO}_2)_2\text{Ba} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, in Nadeln krystallisirt. 3) *p*-Dichlortoluol ($\text{CH}_3:\text{Cl}:\text{Cl} = 1:2:5$) wurde bereitet, indem man *o*-Acetoluid durch subsequente Behandlung mit Chlor und Salzsäure u. s. w. in *m*-Chlor-*o*-toluidin (Schmp. 29—30°, Sdp. 236—238° [uncorr.] bei 730 mm Druck) überführte und in dieser Base Ammoniak durch Chlor (wie oben) ersetzte. Die Dichlorverbindung siedet bei 194° (uncorr.) bei 745 mm Druck, schmilzt bei 4—5°, hat die Dichte 1.2535 bei 20° und geht durch Oxydation in *p*-Dichlorbenzoësäure über; letztere schmilzt bei 153.5°, bildet ein Baryumsalz mit $3\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser, ist aber trotzdem, da sie mit Schwefelsäure bei 220° *p*-Dichlorbenzol liefert, nicht etwa identisch mit der vorhergehenden (α)-*m*-Säure. 4) (β)-*m*-Dichlortoluol ($\text{CH}_3:\text{Cl}:\text{Cl} = 1:3:5$) entsteht, wenn man *m*-Chlor-*p*-acetoluid (s. o.) in Eisessig gelöst durch Chlor in *m*-Dichlor-*p*-acetoluid (lange, sublimirbare Nadeln vom Schmp. 201°) überführt, dann durch Salzsäure (bei 100—120°) in *m*-Dichlor-*p*-toluidin (seideglänzende Nadeln vom Schmp. 60°) verwandelt und schliesslich mit concentrirter Schwefelsäure und Aethylnitrit entamidirt. Der Dichlorkörper siedet bei 195° (uncorr.) unter 729 mm Druck, schmilzt bei 26° und geht durch Salpetersäure bei 170° fast glatt in (β)-*m*-Dichlorbenzoësäure (Schmp. 182—182.5°) über; die Stellung der Chloratome zu einander ist nur aus Analogien erschlossen. Schultz' γ -Dichlorbenzoësäure (126.5°) scheint nicht einheitlich zu sein.

Gabriel.

Bemerkungen zu Millot's Notiz »Ueber die Oxydationsprodukte der Kohle bei der Elektrolyse einer ammoniakalischen Lösung« von A. Bartoli und G. Papasogli (*Compt. rend.* 102, 363). Millot (*diese Berichte* XVIII, Ref. 539) fand bei der Elektrolyse von Ammoniak mittelst negativer Kohlenelektroden keine Mellithsäure; die Verfasser weisen darauf hin, dass sie bei der Elektrolyse des Ammoniaks, welche ihnen Mellithsäure und Mellogen lieferte, Chlorecalcium dem Elektrolyten zugesetzt haben, und dass sich ganz allgemein bei derartigen Versuchen abweichende Resultate ergeben, wenn man nicht unter ganz gleichen Bedingungen arbeitet. Gabriel.

Zur Geschichte der Azoverbindungen; über das Azocumol von W. Posspechow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1886 (1), 49—55). Als Ausgangsmaterial benutzte Verfasser das synthetisch aus Isopropylbromid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumbromid

dargestellte Isopropylbenzol vom Siedepunkt 151—153°. Zur Ueberführung desselben in's Nitrocumol erwies es sich am vortheilhaftesten, zu 2.5 Theilen durch Eis abgekühlter Salpetersäure (1.52) tropfenweise 1 Theil Cumol zuzugießen, das Reactionsproduct in viel Wasser zu bringen und die hierbei erhaltene untere Schicht des Nitrocumols nach dem Waschen mit Wasserdämpfen überzudestilliren. Die Ausbeute betrug ungefähr 71 pCt. Zur Reduction wurde das Nitrocumol in Alkohol gelöst und allmählich, unter Abkühlen, mit Natriumamalgam versetzt. Die Lösung wurde dann in viel Wasser gegossen und am anderen Tage der ausgeschiedene Niederschlag abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Derselbe erwies sich als eine dunkelrothe Masse, die von einer öligen Flüssigkeit durchdrungen war, deren Natur nicht festgestellt werden konnte. Aus dieser Masse wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol das Azocumol in feinen, hellgelben Blättchen erhalten, die bei 107.5° schmolzen. Dasselbe Azocumol wurde auch bei der Reduction des Nitrocumols in alkoholischer Kalilösung mit Zinkstaub erhalten. Löslichkeitsbestimmungen ergaben folgendes Resultat: 100 Theile Alkohol (spec. Gew. 0.796) lösen bei 19° 1.7486 Theile Azocumol und bei 19.2° 2.0456 Theile. In 100 Theilen Aether lösen sich bei 16.4° 28.9932 Theile Azocumol und bei 15.2° 19.6612 Theile. Analog dem Azobenzol und dem unsymmetrischen Azotoluol besitzt das Azocumol die Fähigkeit, Benzoldämpfe anzuziehen und dabei in eine rothe Flüssigkeit zu zerfließen. Verfasser hält dies Azocumol, in Anbetracht des niederen Schmelzpunktes (107.5°) für das unsymmetrische Isomere.

Jaweln.

Ueber krystallisirtes Akonitin von C. F. Bender (*Pharm. Centralh.* 26, 433). Die Darstellung des reinen Akonitins gelingt am besten in folgender Weise: Extrahiren mittels 90 procentigen Alkohols, Coliren der Auszüge, Abdestilliren des Alkohols, Befreiung des alkoholischen Rückstandes von Harz und Fett, Verdünnen mit Wasser, Filtration, Zugabe von reinem Bicarbonat, Ausschütteln mit Aether, Ueberführung an verdünnte Säure, Digeriren der Alkaloëdlösung mit Blutkohle, Filtration, Freimachen der Base, Ueberführen an Aether und dann in das bromwasserstoffsäure Salz. Aus dem durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigten Hydrobromid wird die Base mit Magnesia abgeschieden und mit Aether aufgenommen. Beim Abdestilliren des letzteren hinterbleibt das Akonitin in schneeweissen Krystallen.

Proskauer.

Ueber die Chromate des Strychnins von Fr. Ditzler (*Arch. Pharm.* 18, 105—109). Das Chromat besitzt die Zusammensetzung $2 C_{21}H_{22}N_2O_2, H_2CrO_4$, das Dichromat, $2 C_{21}H_{22}N_2O_2, H_2Cr_2O_7$. Beide Salze werden durch das Licht zersetzt; das Dichromat ist krystallisirt und löst sich in 1815 Theilen Wasser von 18° und in

243 Theilen siedenden Wassers; das Monochromat ist bereits durch die Untersuchung von Nicholson und Abel (*Ann.* 71, 79) bekannt.

F. Mylius.

Wurmsamen und die quantitative Bestimmung des Santonins von F. A. Flückiger (*Arch. Pharm.* 13, 1—11). Aus diesem pharmacognostischen Aufsätze möge die Vorschrift zur quantitativen Darstellung des Santonins citirt werden: Man kocht 5 Theile des Rohmaterials mit 1 Theil gelöschten Kalkes und einer reichlichen Menge verdünnten Weingeistes von 0.935 spec. Gew. 2 Stunden lang, giesst die Flüssigkeit nach dem Erkalten ab, wiederholt diese Behandlung noch wenigstens zweimal und destillirt den Alkohol von den gesammten Auszügen ab. Die zurückbleibende Flüssigkeit sättigt man in der Kälte mit Kohlensäure, filtrirt nach einigen Stunden von dem Niederschlage ab und dampft das Filtrat zur Trockne ein. Den Rückstand reibt man mit Thierkohle und Weingeist von 0.935 spec. Gew. an und spült den Brei in einen Kolben, um denselben mit einer angemessenen Menge Weingeist zu digeriren. Nach dem Aufkochen bringt man den Kolbeninhalt auf ein Filtrum, wäscht dieses mit heissem Weingeist aus und verjagt den Alkohol aus der durchgelaufenen Flüssigkeit, in welcher nach einigen Stunden Krystalle des Santonins anschliessen.

F. Mylius.

Ueber die Alkaloïde aus thierischen Geweben von A. Gauthier (*Monit. scient.* 1886, 531, pag. 241). Verfasser giebt eine ausführliche Darlegung der Resultate der Untersuchungen über die im Thierkörper sich bildenden Alkaloïde und deren physiologische Function.

Will.

Physiologische Chemie.

Ueber die Wirkungen des Rubidium- und Caesiumchlorids auf den quergestreiften Muskel des Frosches von Erich Harnack und Ed. Dietrich (*Arch. f. experim. Pathol.* 19, 153 — 184). Uebereinstimmend mit Brunton und Cash (*Philosophical transact.* 1884 I, 297) fanden Verfasser, dass unter allen Alkalisalzen am meisten den Rubidiumverbindungen die anfänglich erregende Wirkung auf die Muskeln zukommt, während sie andererseits auch später intensiv lähmend wirken, wenn auch nicht so stark wie die Kaliumsalze. Nach der lähmenden Wirkung auf die Muskeln ordnen sich die Alkali-

metalle folgendermaassen: Kalium, Rubidium, Caesium, Natrium; eine Abhängigkeit dieser Wirkung von der Höhe der Atomgewichte ist nicht zu constatiren. Chlorammonium wirkt nur sehr schwach (Kobert, *Arch. f. experim. Pathol.* 15, 22), Lithiumchlorid gar nicht muskellähmend. Rubidiumchlorid diffundirt etwa $2\frac{1}{2}$ mal so schnell als Caesiumchlorid durch Pergamentpapier.

Hertor.

Ueber den Kohlensäuregehalt des arteriellen Blutes beim Fieber von Oscar Minkowski (*Arch. f. experim. Pathol.* 19, 209 bis 236). Verfasser, welcher auf Anregung von Naunyn arbeitete, bestätigte den nach einer gelegentlichen Beobachtung von Pflüger (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 1, 297, 1868) zuerst von Senator (*Untersuchungen über den fieberhaften Process*, Berlin 1873, 74) erhobenen und von Geppert (*Zeitschr. f. klin. Med.* 2, 355, 1881) weiter verfolgten Befund, dass das arterielle Blut im Fieber weniger Kohlensäure enthält als in der Norm. Die Untersuchungen betrafen Hunde und Kaninchen, bei denen durch verschiedene Eingriffe septisches Fieber erzeugt worden war. (Die Bestimmungen geschahen nach Pflüger mit Zuntz (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 1, 366, 1868) durch Auspumpen des Blutes nach Zusatz von Phosphorsäure.) Bei Hunden, welche im normalen Zustand 30.3 resp. 30.1, 32.4, 39.3 pCt. Kohlensäure im arteriellen Blut hatten, wurden im fieberhaften Zustand nur 27.2 resp. 24.8, 25.5, 20.8 pCt. Kohlensäure gefunden; bei fiebernden Kaninchen 13.1, 13.9 resp. 15.9 pCt., während Verfasser bei einem gesunden Kaninchen 29.0, Walter (*Arch. f. experim. Pathol.* 7, 148, 1877) im Mittel von 4 Bestimmungen 25.82 pCt. fand. Dieses Verhalten ist um so auffallender, als durch Leyden und Fraenkel (*Arch. f. pathol. Anat.* 76, 136, 1879), Finkler (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 29, 98, 1882) und Lilienfeld (*ibid.* 32, 293, 1883) die vermehrte Production von Kohlensäure im Fieber erwiesen ist¹⁾. Zur Erklärung desselben genügt die während des Fiebers in der Regel gesteigerte Respirationsthätigkeit nicht, Verfasser nimmt deshalb mit Zuntz und Geppert eine erhöhte Spannung der Kohlensäure im Blute an, verursacht durch vermehrte Bildung saurer Stoffwechselproducte. Hier wäre an die Milchsäure zu denken. Diese Säure, welche nach Salomon (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 2, 82, 1878) und auch nach Verfasser bei gesunden Hunden im Blute vorkommt, hier aber nicht constant ist, wurde bei fiebernden Hunden von H. Meyer (*Arch. f. experim. Pathol.* 14, 1881) nicht sicher nachgewiesen, von Verfasser in zwei Fällen in etwas reichlicherer Menge

¹⁾ Vermehrter Kohlensäuregehalt des Harns wurde von C. A. Ewald (*Arch. f. Physiol.* 1877, 208) im Fieber beim Menschen constatirt.

gefunden. (Das Blut wurde direct aus der Ader in siedendem Wasser resp. siedender Natriumsulfatlösung aufgefangen, dann wurde rasch aufgekocht, mit verdünnter Essigsäure neutralisirt, filtrirt, das Filtrat eingedampft, der Rückstand mit Alkohol extrahirt, das Alkoholextract nach Verdunsten des Alkohols mit Schwefelsäure und Aether extrahirt und die in den Aether übergegangene Milchsäure an Zink gebunden.) Oxybuttersäure wurde im Harn Fiebernder vergeblich gesucht.

Die Abnahme des Kohlensäuregehaltes im Blute ist der fieberhaften Temperatursteigerung nicht proportional, letztere an sich kann folglich diese Abnahme nicht ausreichend erklären, wenn auch die Untersuchung des Blutes künstlich überhitzter Thiere, welche Mathien und Urbain (*Archives de physiol. norm. et pathol.* 4, 447, 1872), sowie auch Geppert anstellte, dafür zu sprechen scheint. Auch Verfasser sah den Kohlensäuregehalt des arteriellen Blutes bei der Ueberhitzung der Thiere regelmässig sinken, z. B. bei einem Hund, welcher normal bei 39.6° Körpertemperatur 33.2 pCt. Kohlensäure im Blute hatte, nach Ueberhitzung im Wärmekasten bei 43.6° Körpertemperatur bis auf 11.4 pCt. herab. Hier wirkt indessen die hochgradig verstärkte Respiration mit, auch stellen sich nach den Autoren bei der künstlichen Erwärmung Veränderungen des Stoffwechsels ein, ähnlich den durch das Fieber erzeugten. Verfasser fand auch hier erheblichere Mengen von Milchsäure im Blute.

In letzteren Versuchen war nach Verfasser beginnende Wärmestarre der Muskeln zu constatiren, welche zur Bildung saurer Producte beitragen kann, ebenso wie die Contractionen derselben. Durch letztere wird ebenfalls der Kohlensäuregehalt des Blutes vermindert, denn in Uebereinstimmung mit einer Angabe Burckhardt's (H. Meyer, l. c.) fand Verfasser bei einem mit Strychnin vergifteten Kaninchen nach einem heftigen Krampfanfall die Blutkohlensäure bis auf 9.5 pCt. herabgesunken.

Hetter.

Ueber experimentell am Menschen zu erzeugende Albuminurie von Julius Schreiber (*Arch. f. experim. Pathol.* 19, 237—264). Nach Verfasser kann man beim gesunden Menschen in leichter und unschädlicher Weise Albuminurie erzeugen, wenn man mit Hilfe einer Schraubenvorrichtung (= Compressorium) zwei Pelotten, die ungefähr der vorderen und hinteren Thoraxoberfläche angepasst sind, an dieselben anpresst. Es werden dadurch die Excursionen des Thorax und damit die Circulation im Lungenkreislauf zeitweise behindert; am besten gelingt der Versuch bei jüngeren Individuen (10—20 Jahre); hier genügt meist eine Minuten bis Viertelstunden dauernde Compression. Der Urin der gesunden Versuchspersonen wurde zu manchen Tageszeiten besonders bei jüngeren Individuen

schon vor der Compression eiweisshaltig gefunden (Leube, Fürbringer); Kochen mit Essigsäure oder Zusatz von Metaphosphorsäure brachte eine rauchige Trübung hervor; Individuen, welche eine flockige Ausscheidung zeigten, wurden von den Untersuchungen ausgeschlossen. Nach der Compression zeigte sich in 20 von 26 Fällen eine deutliche Eiweissausscheidung im Harn, welche unter 24 quantitativen Bestimmungen 8mal 6—18 pro Mille betrug. Nach Aufhören der Compression dauerte die Albuminurie noch stundenlang an. Wie Senator (*Die Albuminurie*, Berlin 1882) für die »physiologische« Albuminurie angab, scheint auch bei dieser experimentellen Albuminurie neben Serumalbumin Globulin ausgeschieden zu werden. Das Volum des Harns wurde dabei nur wenig vermindert gefunden. Bei zwei Personen, welche annähernd auf Stickstoffgleichgewicht gebracht waren, wurde constatirt, dass die Thoraxcompression neben der Eiweissausscheidung eine Verringerung des ausgeschiedenen Harnstoffs zur Folge hatte; die erste, welche vorher gegen 23 g Harnstoff pro die ausgeschieden hatte, lieferte nach wiederholter Compression nur 17.784 g Harnstoff neben 2.28 g Eiweiss, die zweite, deren Harnstoffausscheidung vorher 26 resp. 24 g betrug, lieferte nach der Compression 15.9 g neben 1.14 g Eiweiss pro die.

Herter.

Ueber das Vorkommen von Pepsin und Trypsin im normalen menschlichen Harn von Walter Sahli (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 36, 209—229). Das Pepsin, welches bekanntlich bei der Magenverdauung nicht verbraucht wird, geht nach Brücke in den Harn über (*Sitzungsberichte d. Wien. Akad. d. Wissensch.* 37, 1859, 43, 1861). Grützner (*Breslauer ärztl. Zeitschr.* 1882, No. 17) bestätigte diese Angabe und fand ausserdem im normalen menschlichen Harn Trypsin, Diastase und Labferment. Verfasser, welcher unter Leitung von Grützner arbeitete und durch A. Herzen und Klunge unterstützt wurde, benutzte bei seinen Untersuchungen nach dem Vorgang von Grützner die von v. Wittich (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 5, 443) entdeckte Eigenschaft des Fibrins, aus einer pepsinhaltigen Flüssigkeit, dieses Ferment aufzunehmen und es beim Waschen mit Wasser festzuhalten. Verfasser überzeugte sich, dass das Fibrin sich um so stärker mit Pepsin beladet, je pepsinreicher die Flüssigkeit ist und verfuhr bei vergleichenden Versuchen in der Weise, dass er in den frischen Urin gleich grosse Quanta Fibrin einbrachte, nach einigen Stunden den Harn abgoss, das Fibrin mit Wasser sorgfältig wusch, dann mit gleichen Quantitäten Salzsäure 1 pro Mille übergoss, bei 38—40° digerirte und die allmählich eintretende Lösung der Flocken verfolgte. Zur Controle wurde eine gleiche Menge Fibrin in Harn eingebracht, der behufs Zerstörung des Fermentes gekocht war und in gleicher Weise weiter behandelt. So constatirte auch Verfasser einen regelmässigen,

nicht unbedeutlichen Pepsingehalt des normalen menschlichen Harns. Bei in 6stündigen Intervallen eingenommenen Mahlzeiten folgt jeder Nahrungsaufnahme während ca. 2 Stunden eine verminderte und nach dieser Zeit während ca. 4 Stunden eine vermehrte Pepsinausscheidung. Den grössten Pepsingehalt weist immer der Morgenharn vor dem Frühstück auf, das Minimum fällt stets in die Stunden nach dem Mittagessen. Diese Schwankungen des Pepsingehaltes im Harn folgen denen des Fermentgehaltes im Secret des Magendundus. Zur Prüfung auf Trypsin wurden je 5 ccm Harn mit 10 ccm Natriumcarbonatlösung (1 pCt.) versetzt, Fibrin zugefügt und bei 40° digerirt. Nach den Beobachtungen des Verfassers enthält der normale menschliche Harn immer Trypsin in deutlich nachweisbaren, jedoch wechselnden Mengen. Unmittelbar nach dem Mittagessen wurde der Trypsingehalt stets vermindert gefunden, ebenso auch meist nach dem Frühstück.

Herter.

Ueber eine Geschwulst aus quergestreiften Muskelfasern mit ungewöhnlichem Gehalte an Glykogen, nebst Bemerkungen über das Glykogen in einigen fötalen Geweben von Felix Marchand (*Arch. f. pathol. Anat.* 100, 42—66).

Die Herkunft des Pigmentes im Epithel von Chr. Aeby (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1885, 273—255). Das körnige Pigment in der Epidermis in den Epithelien der Mund- und Rachenhöhle, der Haare, Federn und Nägel entsteht nach Verfasser nicht an Ort und Stelle, sondern wird durch Wanderzellen darin abgelagert.

Herter.

Wirkung der Cascara Sagrada auf die Absonderung der verdauenden Säfte von M. Tschelzoff (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1885, 289—290). Das flüssige Extract von Cascara Sagrada (ein neues Arzneimittel, vergl. Bundy in »*New preparations*« 1878) wirkt schwach abführend, es steigert die Absonderung des Magensaftes, des Pankreassaftes und der Galle.

Herter.

Notiz, den Bau der Harnsteine betreffend von C. Posner (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1885, 305—307). Im Anschluss an eine frühere Mittheilung des Verfassers (*Berlin. klin. Wochenschr.* 1884, No. 13) giebt derselbe eine Bestätigung der Beobachtungen Ebstein's (*Die Natur und Behandlung der Harnsteine*, Wiesbaden 1884) über den Bau der Harnsteine und speciell über die in denselben enthaltene organische Substanz. Nach Auflösen des Hauptbestandtheiles der Harnsteine in einem geeigneten Lösungsmittel bleiben feine, zarte Massen zurück, welche sich mit saurer Jodjodkaliumlösung intensiv gelb bis braun färben.

Herter.

Analytische Chemie.

Prüfung auf Flüchtigkeit mittelst des Leidenfrost'schen Tropfens von G. A. Ziegler (*Pharm. Centralh.* XXVII, 31). Die Prüfung einer Flüssigkeit auf Aschenbestandtheile besitzt eine grössere Empfindlichkeit, wenn das Verdampfen nicht bei niedriger Temperatur, sondern in der Glühhitze ausgeführt wird, so dass in dem langsam verdampfenden Tropfen die Verunreinigung auf einen kleinen Raum concentrirt und darum weniger zerstreut wird.

F. Mylius.

Sulfocarbonate als Ersatz des Schwefelwasserstoffes in der qualitativen Analyse und bei Prüfung der Arzneikörper von H. Hager (*Pharm. Centralh.* 26, 368—369). I. Als Ersatz des Schwefelwasserstoffes und Schwefelammoniums empfiehlt Verfasser besonders das Kaliumsulfocarbonat in wässriger Lösung. Auch das Ammoniumsalz lässt sich verwenden. Man stellt das Reagens in der Weise her, dass man reinen Schwefel in Schwefelkohlenstoff löst und die Lösung mit Kalilauge gut schüttelt. Durch Decantation sammelt man die klare, gelbe Kaliumsulfocarbonatlösung und kann den nicht angegriffenen Schwefelkohlenstoff von Neuem mit Kalilauge behandeln. In gleicher Weise stellt man das Ammoniumsalz her. — Die Fällungen mittelst der wässrigen Lösungen dieser Reagentien sind den Schwefelwasserstofffällungen ziemlich ähnlich.

Proskauer.

Ammonium- und Kaliumsulfocarbonat, ein Ersatz des Schwefelwasserstoffes und Schwefelammoniums von H. Hager (*Pharm. Centralh.* 26, 374—377). II. In dieser Abhandlung wird das Verhalten des Ammonium- und Kaliumsulfocarbonates zu Blei-, Kupfer-, Ferro-, Ferrisalzlösungen, sowie gegen Arsen und Antimon in eingehendster Weise beschrieben.

Proskauer.

Anwendung der Sulfocarbonate des Ammoniums und Kaliums in der qualitativen und quantitativen Analyse von H. Hager (*Pharm. Centralh.* 26, 416—417). III. Aus kochend heisser Lösung werden durch einen Ueberschuss von Ammoniumsulfocarbonat gefällt, und zwar als Sulfide: Blei, Cadmium, Eisen, Gold, Kobalt, Kupfer, Mangan, Nickel, Platin, Quecksilber, Silber, Uran, Wismuth und Zink. Keine Fällung erleiden: Antimon, Arsen, Zinn, Molybdän, Wolfram. Wird die heiss gemachte Lösung der letzten Elemente in Ammoniumsulfocarbonat mit verdünnter Salzsäure oder Essigsäure angesäuert, so scheiden sich dieselben als Sulfide aus. Durch Ammoniumsulfocarbonat werden auch Chromoxyd, Baryt, Kalk, Strontian, Thonerde zum geringen Theil aus ihren Lösungen — aber nicht als Sulfide — gefällt. —

Wird der Niederschlag der zuerst erwähnten Metalle mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure behandelt, so gehen Eisen, Kobalt, Mangan, Nickel, Uran und Zink in Lösung. Der bisher übliche analytische Gang erleidet insofern bei Anwendung der Sulfo-carbonate eine Abänderung, dass nicht aus saurer, sondern aus alkalischer Lösung die Fällung vorzunehmen ist und dem Sulfidniederschlage diejenigen Metalle durch verdünnte Säuren entzogen werden, welche nur aus alkalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Antimon, Arsen und Zinn werden aus ihrer Lösung in dem überschüssig angewendeten Ammoniumsulfocarbonat mittelst Säure als Sulfide ausgeschieden. Da die Sulfide des Kupfer, Kobalt und Nickel im Ammonium- (auch im Kalium-) sulfocarbonat löslich sind, so kann bei Gegenwart dieser Metalle der oben angegebene analytische Gang (die Fällung durch einen Ueberschuss des Reagens) nicht in Anwendung kommen und muss die Fällung aus saurer Lösung den Vorzug erhalten, worüber Verfasser in einem folgenden Artikel (IV) berichten wird.

Proskauer.

Verwendung des Ammoniumsulfocarbonats für die chemische Analyse in Stelle des Schwefelwasserstoffes und Schwefelammoniums von H. Hager (*Pharm. Centralh.* 26, 429—430). IV. Bei Anwendung des Ammoniumsulfocarbonats an Stelle des Schwefelwasserstoffes zur Fällung der Metalle lässt sich auch der alte analytische Gang, nämlich zunächst die Metalle aus saurer und dann aus alkalischer Lösung abzuscheiden, ausführen. Die Fällung aus saurer Lösung geschieht in der Weise, dass man zu der mit verdünnter Salzsäure stark sauer gemachten, kochend heissen Lösung nach und nach Ammoniumsulfocarbonat zusetzt und zugleich mit Zusätzen verdünnter Salzsäure abwechselt, so dass ersteres nicht vorwaltet, letztere aber nur in mässigem Ueberschuss vertreten bleibt, denn diese Säure wirkt lösend auf Blei, Cadmium und Kupfer. Aus diesem Grunde dürfte in manchen Fällen die Fällung aus essigsaurer Lösung vorzuziehen sein: alsdann scheiden sich aber auch Zink, Nickel und Kobalt als Sulfide aus. Der aus salzsaurer oder essigsaurer Lösung abgeschiedene und gesammelte Niederschlag wird entweder mit Aetzammon oder mit Ammoniumsulfocarbonat behandelt, um die Trennung der Sulfide zu erlangen. — Nach der Fällung der Metallsulfide aus salzsaurer Lösung wird nochmals aufgeköcht, erkalten gelassen, filtrirt, das Filtrat mit verdünnter Salzsäure angesäuert, kochend heiss gemacht und mit Ammoniumsulfocarbonat nach und nach versetzt, bis die über dem entstandenen Niederschlag stehende und nochmals aufgeköchte Flüssigkeit gelbe Farbe zeigt. Es scheiden sich Eisen, Uran, Nickel, Kobalt und Zink als Sulfide aus. War die erste Fällung aus essigsaurer Lösung geschehen, so handelt es sich nur um Eisen und Uran.

Proskauer.

Cyanidirtes Ferrichlorid, ein sehr empfindliches Reagens von H. Hager (*Pharm. Centralh.* 26, 390—392). Das Reagens ist eine mit Salzsäure versetzte Mischung der Lösungen von Eisenchlorid und rothem Blutlaugensalz. Wird dasselbe mit einem Körper oder mit einer Lösung versetzt, welche Verwandtschaft oder Begierde zum Sauerstoff hat, so geht seine gelbe Farbe sofort in Blau über. Zweckmässig ist es, das Reagens möglichst frisch dargestellt anzuwenden.

Proskauer.

Cyanidirtes Ferrichlorid, ein Reagens auf Aldehyde, Wasserstoffsuperoxyd, Tannin u. s. w., als Verunreinigungen des Aethers von H. Hager (*Pharm. Centralh.* 26, 417—418).

Proskauer.

Naphtol als Reagens auf freies Chlor und Brom von Herm. Hager (*Pharm. Centralh.* 26, 366—367). Das Naphtol lässt sich in einprocentiger weingeistiger Lösung als ein directes Reagens auf Chlor und Brom im freien Zustande anwenden, denn es erzeugt mit diesen Halogenen weissliche Trübungen und Fällungen, welche bei Chlor eine gelblich grüne, bei Brom eine gelbe Farbe annehmen. Bei $\frac{1}{30000}$ Chlor- und Bromgehalt treten bei Anwendung der Schichtungsmethode die Trübungen an den Contactschichten kräftig schon im Verlaufe einiger Minuten auf, bei 40000facher Verdünnung erst nach 10—12 Minuten. Hier scheint die Grenze der Reaction zu liegen. Gegen Jod zeigt sich das Naphtol indifferent, weshalb man auch in verdünnten Jodlösungen Spuren von Chlor oder Brom damit leicht entdecken kann (vergl. diese Berichte XIX, R. 116).

Proskauer.

Ueber die Löslichkeitsverhältnisse des Disilberchromats von H. Kaemmerer (*Repert. anal. Chem.* V, 398—399). Silberchromat ist in Wasser etwas löslich, während es sich in Flüssigkeiten, welche Kaliumchromat enthalten, nicht löst; hieraus ergibt sich die Nothwendigkeit, bei der maassanalytischen Chlorbestimmung nach Mohr mit dem Zusatz des Kaliumchromats nicht allzu sparsam zu sein.

F. Mylius.

Ueber das Verhalten der Salze des Nickels und Kobalts zu Kaliumthiocarbonat von Th. Rosenblatt (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1886 (1), 30—35). Kaliumthiocarbonat giebt mit den Salzen des Nickels einen dunkelbraunen und mit denen des Kobalts eine olivenbraune Färbung. Niederschläge entstehen nur in ganz concentrirten Lösungen, dieselben lösen sich aber schon beim Erwärmen und im Ueberschuss des Reagens. Die anderen Metalle der 3. und 4. (analytischen) Gruppe werden dagegen durch thiokohlensaures Kalium vollständig gefällt. Zur Trennung des Nickels und Kobalts fällt Verfasser daher die neutrale Lösung der Metalle mit Kaliumthiocarbonat, erwärmt längere Zeit auf dem Wasserbade und bestimmt im Filtrat Nickel und Kobalt elektrolytisch aus ammoniakalischer

Lösung. Qualitativ entdeckt er dieselben im Filtrate durch Wasserstoffhyperoxyd, das in einer Nickelthiocarbonatlösung einen grünen Niederschlag von Nickeloxydul giebt und aus einer eben solchen Kobaltlösung braunes Oxyd fällt. In einem Gemisch von Ammoniak mit Salmiak löst sich nur das Oxydul.

Jawein.

Ueber eine Darstellungsmethode der Orthophosphorsäure und die Titration der Phosphor- und Arsensäure mittelst verschiedener Indicatoren von A. Joly (*Compt. rend.* 102, 316—318). Primäres Ammoniumphosphat (welches man aus arsenfreiem, secundärem Ammoniumphosphat durch Zusatz von Salzsäure, bis Methylorange schwach saure Reaction anzeigt, erhält), wird in heisser, concentrirter Salzsäure gelöst, die erkaltete Lösung vom ausgeschiedenen Salmiak abgesogen, gelinde erhitzt und portionsweise mit Salpetersäure zur Zerstörung des Ammoniaks und Verjagung der Salzsäure versetzt. Die Salpetersäure wird danach durch Erhitzen der Lösung in einer Platinschaale entfernt. — Zur Titration der Arsen- sowie der Phosphorsäure empfiehlt Verfasser zu der mit etwas Phtalein versetzten Lösung titrirtes Barytwasser hinzuzufügen, bis ein gelatinöser Niederschlag des tertiären Baryumsalzes entsteht; letzteres geht durch Umschütteln der Flüssigkeit in das krystallinische secundäre Salz über; man fügt nun langsam von neuem Barytwasser hinzu, bis die Rothfärbung bestehen bleibt. Bei dieser Titration werden 2 Aequiv. Base auf 1 Molekül H_3PO_4 verbraucht. Das von Engel (*diese Berichte* XIX, Ref. Heft 4) empfohlene Blau C4B liefert als Indicator keine scharfen Angaben.

Gabriel.

Eine abgekürzte Methode der Phosphorsäurebestimmung durch Molybdänfällung von Meineke (*Repert. analyt. Chem.* 5, 153—162). Wird der bekannte gelbe Niederschlag, welcher bei der Fällung der Phosphorsäure durch molybdänsaures Ammoniak entsteht, auf $400-500^\circ$ erhitzt, so hinterbleibt unter vollständiger Abscheidung von Wasser und Ammoniak und unter theilweiser Reduction der Molybdänsäure, phosphormolybdänsaures Molybdänoxid als ein dunkel, fast schwarz gefärbter Rückstand. Diese Verbindung ist innerhalb gewisser Temperaturen von grosser Beständigkeit und kann, weil nur wenig hygroskopisch, mit Sicherheit gewogen werden. Wie Versuche zeigten, ist dieser Glührückstand ein nach bestimmten Proportionen zusammengesetztes phosphormolybdänsaures Molybdänoxid, welchem die Formel $P_2O_5 \cdot 4(Mo_6O_{17})$ zukommt, welcher 4.018 pCt. Phosphorsäureanhydrid besitzt und ohne Verlust an Molybdänsäure, auch stets in gleicher Weise durch gelindes Glühen des gelben phosphormolybdänsauren Ammons entsteht. Legt man diese Verbindung an Stelle der pyrophosphorsauren Magnesia der Berechnung bei Phosphorsäurebestimmungen zu Grunde, so wird dadurch der analytischen Praxis

eine beachtenswerthe Vereinfachung der Untersuchung nicht nur von phosphorarmen Substanzen, wie Eisenerzen und Eisen, sondern auch von hochhaltigen Phosphaten geboten. — Die Bestimmung wird folgendermaassen ausgeführt: Die in üblicher Weise dargestellte salpetersaure und etwa 20—25 pCt. Ammoniumnitrat enthaltende Lösung des Phosphates wird bei 50—60° C. unter Umrühren mit Molybdänlösung gefällt und der Niederschlag einige Stunden absetzen gelassen. Nach 2—3 stündigem Abklären sammelt man den Niederschlag auf einem — nicht gewogenen — Filter, wäscht ihn mit einer schwach salpetersauren, 20procentigen Lösung von Ammoniumnitrat, bis 10 Tropfen weder mit Schwefelwasserstoff noch bei eisenreichen Lösungen mit Kaliumferrocyanid eine Reaction geben, und dann einige Male mit kaltem Wasser, oder um ein schnelleres Trocknen zu bewirken, je einmal mit beschränkten Mengen von kaltem Wasser, Alkohol und Aether aus. Der getrocknete Niederschlag wird möglichst vom Filter in eine flache Platinschale gebracht, bei möglichst niedriger Temperatur das Filter in einem Platintiegel für sich verascht und die Asche zu der Hauptmenge des Niederschlages gefügt, welcher in der mit einem Platinbleche bedeckten Schale über einem Iserlohner (Matte'schen) Brenner mit dreifachem Luftzuge einer Temperatur ausgesetzt wird, welche gerade zu einer langsamen, durch Schwärzung sich kundgebenden Zersetzung des Niederschlages ausreicht. Nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde pflegt der Niederschlag gleichmässig schwarzgefärbt zu sein und kann nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen werden. Er enthält, unter den beschriebenen Vorsichtsmaassregeln hergestellt, 4.018 pCt. Phosphorsäure (P_2O_5).

Proskauer.

Ueber ein Reagens zum Nachweis der Acidität schwacher Säuren von R. Engel (*Compt. rend.* 102, 214—217). Die fragliche saure Substanz wird in Wasser gelöst, mit einigen Tropfen einer $\frac{2}{1000}$ Lösung von löslichem Blau CLB (Poissier) versetzt und darnach mit Normalkalk auf Rothviolett titirt. Bei dieser Titration verhält sich Phenol wie eine einbasische Säure (dagegen ist es in alkoholischer Lösung neutral) und Resorcin wie eine zweibasische Säure. Morphin, als Chlorhydrat in Lösung, brauchte zur Absättigung seiner beiden Hydroxyle 24 Theilstriche Normalkali, während sich 20 Theilstriche berechneten. Ein- und mehrbasische Alkohole, ferner Aldehyd lassen sich nicht titiren. Dagegen verhält sich Chloral wie eine einbasische Säure. Bei Blausäure gelang die Titration vorzüglich. Bei Glycocoll, Alanin und Taurin schlägt die Färbung allmählich um und verbleicht etwas.

Gabriei.

Indicatoren für die Sättigungscapacitäten der mehrbasischen Säuren von R. Engel (*Compt. rend.* 102, 262—264). Benutzt man das im vorangehenden Referat erwähnte lösliche Blau als Indicator,

so braucht Borsäure HBoO_2 zur Absättigung 1 KOH; Phosphorsäure H_3PO_4 braucht 3 KOH; Arsensäure verhält sich wie Phosphorsäure. Phosphorige Säure, Unterphosphorsäure, Kohlensäure und *p*-Oxybenzoësäure erweisen sich als zweibasisch.

Gabriel.

Schnelle Bestimmung des Kohlenstoffs, Phosphors u. s. w.
 von Perillon (*Berg- u. Hüttenm. Zeitg.* XLV, 6—8, 20—22, 30—32). Die verschiedenen Bestandtheile des Stahls werden am besten in folgender Weise bestimmt: 1. Kohlenstoff. a) Colorimetrisch durch Vergleichung der Färbung einer Lösung des Stahls in Salpetersäure mit der Färbung, welche die Lösung eines typischen Stahls von 0.004 Kohlenstoff ergibt (Modification der Methode von Eggertz, vergl. *Berg- u. Hüttenm. Zeitg.* 1883, S. 435 u. 1885, S. 563). b) Durch Digestion der Stahlspähne mit Kupfersulfatlösung, Ansammeln der ausgeschiedenen Kohle und Oxydation derselben mit Kaliumchromat und Schwefelsäure; die entstandene Kohlensäure wird durch Baryumlösung fixirt und der Niederschlag als Baryumsulfat zur Wägung gebracht. 2. Phosphor. Durch Schätzung der Menge des in salpetersaurer Lösung durch Ammoniummolybdat entstehenden Niederschlages mittelst des Auges. 3. Mangan. Die angewandte Methode beruht auf der Oxydation des Mangans zu Uebermangansäure durch Bleisuperoxyd; 0.4 g Stahlspähne werden in 30 ccm Salpeter-Schwefelsäure gelöst, diese Lösung mit 8—9 g Bleisuperoxyd 3 Minuten lang gekocht und dann mit Wasser verdünnt; in der decantirten rothen Flüssigkeit wird die Uebermangansäure mit Eisensulfat maassanalytisch bestimmt. 4. Silicium. 1 g Metallspähne werden in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand in einem Platinschiffchen durch Glühen im Porzellanrohr im Salzsäurestrom von Eisen befreit, welches als Eisenchlorid sublimirt, während reine Kieselsäure zurückbleibt. 5. Schwefel. Der beim Auflösen des Stahls in verdünnter Schwefelsäure auftretende Schwefelwasserstoff wird nach Boussingault's Methode in Silberlösung geleitet, das Silbersulfid in Salpetersäure gelöst und das Silber in dieser Lösung mit Rhodankalium bei Gegenwart von Eisenoxyd (Volhard's Methode) maassanalytisch bestimmt; eine Kritik von Travard (*Compt. rend.* 1884. 72) bestätigt die Zuverlässigkeit dieser Methode und betont namentlich, dass die neben dem Schwefelwasserstoff auftretenden Kohlenwasserstoffe den Silberniederschlag nicht vermehren. 6. Phosphorbestimmung im Stahl, Schmiedeeisen und Roheisen. Es ist dasselbe Verfahren, welches von M. A. v. Reis kürzlich beschrieben worden ist (vergl. *diese Berichte* XIX, Ref. 40 u. 116) und welches auf der Reduction des Ammoniummolybdatniederschlages mit Zink und Salzsäure, sowie der maassanalytischen Ueberführung des entstandenen Molybdänoxyds in Molybdänsäure mit Hilfe von Kaliumpermanganat

beruht; auch hier möge hervorgehoben werden, dass diese Methode bereits vor mehreren Jahren durch O. v. d. Pfordten auf ihren wissenschaftlichen Werth geprüft worden ist (vergl. *diese Berichte* XV, 1925 u. 1929); ein etwaiger Arsengehalt des Stahls soll nach der Ueberführung in Arsensäure in ganz analoger Weise bestimmt werden wie der Phosphor. 7. Kupfer. Das beim Auflösen der Metallspähne in Salzsäure mit den kohligen Theilen zurückbleibende Kupfer wird durch Salpetersäure in Lösung gebracht, in salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und unter Zusatz von etwas Schwefelsäure verbrannt; in der mit Hilfe von Ammoniak bereiteten Lösung wird es colorimetrisch bestimmt. 8. Wolfram. 2—3 g Spähne werden mit Salpetersäure gelöst, der beim Verdampfen bleibende Rückstand mit Salzsäure und Salpetersäure wieder aufgenommen und mindestens 2 Stunden gekocht; die Wolframsäure setzt sich zugleich mit Kieselsäure ab; der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, calcinirt und gewogen, dann im Platinschiffchen durch Glühen im Salzsäurestrom von der Wolframsäure befreit; als Rückstand hinterbleibt Kieselsäure und das Wolfram berechnet sich aus der Differenz. Man kann auch die Wolframsäure isoliren, indem man 10 g Spähne auf einer passend geschnittenen Holzkohle im Rohr zum Glühen erhitzt, während Chlorwasserstoff hindurchströmt; von den Bestandtheilen der Legirung bleibt nur Wolfram zurück, gemengt mit etwas graphitartiger Kohle, von welcher man ersteres durch Veraschen im Platintiegel befreien kann, um es als Wolframsäure zu wägen. 9. Chrom. Dasselbe bestimmt man in dem wässrigen Auszuge der Schmelze, welche man aus dem aufgelösten Stahl mit Salpeter und Soda erhalten hat, als Bleichromat. 10. Manganbestimmung im Spiegeleisen und Ferromangan. Geschieht volumetrisch in neutraler Lösung mit Kaliumpermanganat.

F. Mylius.

Tabelle zum qualitativen Nachweis der wichtigeren organischen Säuren von G. A. Ziegeler (*Pharm. Centralh.* 26, 433—434). Die zu untersuchenden Säuren entwickeln im Glasrohr mit Natronkalk erhitzt:

A. Ammoniak.

Die wässrige Lösung, die mit Natriumhydroxyd genau zu neutralisiren ist, giebt mit Eisenchlorid

- | | |
|--|-----------------|
| 1) einen braunen, im überschüssigen | |
| Reagens löslichen Niederschlag | 1) Hippursäure. |
| 2) keinen Niederschlag | 2) Harnsäure. |

B. Kein Ammoniak.

Die Säure wird in Wasser gelöst, durch Kaliumhydrat genau neutralisirt.

In der Lösung verursacht Eisenchlorid:

- 1) einen Niederschlag
 - a) braun in Säuren löslich 3) Bernsteinsäure.
 - b) fleischfarben, in conc. Salzsäure unlöslich, in verdünnter dagegen löslich 4) Benzoësäure.
 - c) blauschwarz 5) Gerbsäure.
 - 2) eine Färbung
 - a) blutroth. Eine andere Probe der Lösung giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag, der sich
 - α) beim Kochen löst 6) Essigsäure.
 - β) beim Kochen schwärzt 7) Ameisensäure.
 - b) Färbung violett 8) Salicylsäure.
 - 3) weder Niederschlag noch Färbung.
- I. Eine andere Probe der Lösung giebt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag,
- a) der sich beim Kochen schwärzt. Eine andere Probe der Lösung giebt mit Weinsäure
 - α) einen Niederschlag 9) Weinsäure.
 - β) keinen Niederschlag, dagegen einen weissen Niederschlag mit Calciumchlorid 10) Traubensäure.
 - γ) auch mit Calciumchlorid entsteht kein Niederschlag 11) Aepfelsäure.
 - b) der mit Silbernitrat entstandene Niederschlag schwärzt sich beim Kochen nicht. Eine andere Probe der Lösung giebt mit Calciumchlorid
 - α) sofort einen Niederschlag 12) Oxalsäure.
 - β) der Niederschlag entsteht erst beim Kochen 13) Citronensäure.
- II. Giebt auch mit Silbernitrat keinen Niederschlag. 14) Milchsäure.

Proskauer

Reagens auf Benzoësäure aus Benzoë sublimirt und auf Benzoësäure über Harz sublimirt von H. Hager (*Pharm. Centralh.* 26, 392—393). Als Reagens zur Unterscheidung dieser beiden Benzoë-säuren dient das cyanidirte Ferrichlorid (Mischung von Ferrichlorid-

und Kaliumferricyanid-Lösung). Die aus Harz sublimirte officinelle Benzoësäure wandelt das Gelb des cyanidirten Ferrochlorids sofort oder in 1—3 Secunden in Bian um, dagegen lässt die über Benzoëharz sublimirte Benzoësäure das Gelb des Reagens 20 Secunden bis 2 Minuten, oft noch länger, gelb, ehe ein Farbenwechsel eintritt. Die reine Benzoësäure verhält sich gegen cyanidirtes Ferrochlorid indifferent.

Proskauer.

Ueber den Nachweis und die Bestimmung von Fuselöl von Röse (*Pharm. Centralhalle* 27, 5—9). Aethylalkohol wird durch Chloroform weniger reichlich gelöst als die Alkohole mit höherem Kohlenstoffgehalt, welche das Fuselöl zusammensetzen. Wird Alkohol von 50 pCt. mit Chloroform geschüttelt, so vermehrt dasselbe sein Volum umso mehr, je reicher der Alkohol an Fuselöl ist; auf diesem Princip beruht die neue Methode zur Bestimmung des Fuselöls. Der zu prüfende Alkohol wird durch Verdünnen mit Wasser 50procentig gemacht und 100 ccm davon werden mit 20 ccm Chloroform in einem graduirten Cylinder durchgeschüttelt, wobei man dafür sorgt, dass die Mischung eine Temperatur von 15° besitzt. Mit Hülfe einer Tabelle kann man aus der Höhe der Chloroformschicht nach dem Schütteln den Gehalt an Fuselöl schätzen. Während z. B. die Höhe der Chloroformschicht bei Anwendung von reinem Weingeist = 37.1 ist, beträgt sie 39.1, wenn der Weingeist 1 pCt. Amylalkohol enthält. Da sich aber Fuselöl anders verhält wie Amylalkohol und in seiner Zusammensetzung je nach der Art des Branntweins wechselt, so müssen für verschiedene Branntweinsorten auch verschiedene Tabellen entworfen werden; an den Details der Methode wird noch gearbeitet.

Mylius.

Chemische Reactionen zum Nachweise des Terpentins von H. Hager (*Pharm. Centralhalle* 26, 430—432). Als Reagens dient dazu das natürliche Guajakharz, und zwar das nicht über 2 Tage alte Pulver. Die Reaction ist eine Ozonreaction. Bei der Prüfung der Oele in ihrem Verhalten zu Terpentins und Guajakharz, also nach ihrer ozonanaphorischen Beschaffenheit, ergab sich folgende Eintheilung derselben: 1) Ozonoprothymöle, d. h. zur Ozonbildung geeignete; 2) stimulatorische Oele, d. h. Oele, welche das Terpentins im Contact mit Guajakharz zur Ozonbildung anregen und 3) adiaphorische Oele, d. h. Oele, welche sich gegen Guajakharz in Lösung haltendes Terpentins indifferent verhalten. Zur Ausführung der Probe werden zwei Reagirgläser mit einer Messerspitze des frisch zerriebenen Guajakharzes, 10—20 Tropfen absoluten Alkohol und mit 1 ccm des auf Terpentins zu prüfenden Oeles beschickt. In den neuen Cylinder (B) giebt man ausserdem noch 4—5 Tropfen Terpentins. Nachdem man in jedes Gläschen etwa 1 ccm Benzol oder ein anderes Verdün-

nungsmittel hineingebraucht hat, wird aufgeköcht. Ist das zu prüfende Oel ein stimulatorisches, so wird sich die Flüssigkeit in dem Cylinder B blau oder violett färben, aber nicht in dem anderen Cylinder (A), wenn das Oel rein und nicht mit Terpentinöl verfälscht ist. Findet sich trotz des Kochens weder in A noch in B eine blaue Färbung ein, wenn nämlich das zu untersuchende Oel ein adiaphorisches (indifferentes) ist, so setzt man, je nach Art des Oeles, einen oder mehrere Tropfen eines stimulatorischen Oels (Citronenöl, Spieköl) hinzu. Es tritt nun sofort oder auch nach nochmaligem Aufkochen der Flüssigkeiten in B Blaufärbung ein, nicht aber in A, wenn das zu untersuchende Oel frei von Terpentinöl ist. (Vergl. auch Chemische Reactionen zum Nachweise des Terpentinöls in den ätherischen Oelen, in Balsamen u. s. w. von Dr. Hermann Hager. Berlin 1855. Julius Springer.)

Proskauer.

Anwendung von Essigsäure in der Milchanalyse von W. Johnstone (*Analyst* 10, No. 119, pag. 22).

Trennung von Proteinstickstoff und Amidstickstoff in vegetabilischen Substanzen von A. Stutzer (*Repert. analyt. Chem.* 5, 162—163). Verfasser macht auf die Anwendung von Alaunlösung bei der Untersuchung von Samen, Oelkuchen u. dergl. aufmerksam und modificirt die Bestimmung des Proteinstickstoffs und die Trennung desselben von Amidverbindungen (*diese Berichte* XV, 1592) in folgender Weise: 1 g der zu untersuchenden, durch 1 mm Sieb gebrachten vegetabilischen Substanz wird in einem Becherglase mit 100 ccm Wasser übergossen, zum Sieden erhitzt, resp. bei stärkemehlhaltigen Substanzen 10 Minuten im Wasserbade erwärmt, dann 0.3 bis 0.4 g aufgeschlämmtes Kupferoxydhydrat (l. c.) mittelst Pipette hinzugefügt, nach dem Erkalten filtrirt, der auf dem Filter befindliche Rückstand mit Wasser ausgewaschen und zur Bestimmung des Stickstoffs nach der Methode von Kjeldahl unter Benutzung der neuen Modification von Wilfarth benutzt. Bei Untersuchungen von Samen, Oelkuchen und allen denjenigen vegetabilischen Untersuchungsobjekten, welche reich an Alkaliphosphaten sind, werden der Abkochung vor dem Zusatz von Kupferoxydhydrat einige Cubikcentimeter Alaunlösung zugefügt. Die Amidstoffe befinden sich im Filtrat vom Kupferoxydhydratniederschlag, und kann deren Stickstoff nach dem Verdunsten des Filtrats auf ein geringes Volumen ebenfalls nach Methode Kjeldahl direct bestimmt werden. In den meisten Fällen wird es zweckmässiger sein, den Gehalt an Amidstickstoff aus der Differenz zwischen Gesamt- und Proteinstickstoff zu ermitteln.

Proskauer.

Auffindung des Acetons in Flüssigkeiten, namentlich in einigen pathologischen Fällen von P. Chautard (*Bull. soc. chim.* 45, 83—86). Aceton verwandelt ebenso wie die Aldehyde die rothe Farbe

der Rosanilinsalze in Violett, das beständig bleibt auch in Gegenwart von schwefliger Säure. Eine Lösung von Aceton, 1:400, giebt noch eine ziemlich intensive violette Färbung und selbst eine Lösung von 1:1000 ruft eine merkliche Färbung hervor. Um Aceton zum Beispiel im Urin von Diabetikern nachzuweisen, empfiehlt Verfasser als Reagens eine Lösung von 0.25 g Fuchsin in 500 g Wasser, welche durch einen Strom schwefliger Säure entfärbt worden ist. Von diesem Reagens genügen einige Tropfen, um in 15—20 ccm Urin die Reaction hervorzurufen. Ist der Urin stark gefärbt oder der Acetongehalt desselben sehr gering, so unterwirft man etwa 200 ccm desselben einer langsamen Destillation und prüft die zuerst übergehenden 15 ccm, welche fast die Gesamtmenge des Acetons enthalten. Schertel.

Ueber eine neue Eiweisreaction von D. Axenfeld (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1885, 209—211). Eiweisslösungen, mit Ameisensäure angesäuert und tropfenweise mit Goldchlorid 1 per Mill. versetzt, färben sich beim Erhitzen rosaroth, bei weiterem Zusatz von Goldchlorid purpurroth, dann tiefblau, und nach weiterem Zusatz setzt sich ein blauer, flockiger Niederschlag ab, während die Flüssigkeit sich entfärbt. Die purpurrothe Lösung bleibt tagelang unverändert. Diese Reaction zeigt noch ein Milliontel Eiweiss an; bei Gegenwart fremder Körper (z. B. im Harn) muss mehr Säure und mehr Goldchlorid angewendet werden. Gummilösungen nehmen bei dieser Reaction ebenfalls eine purpurrothe Farbe an, färben sich aber, abweichend von Eiweisslösungen, auf Zusatz von fixen Alkalien orange gelb. Die meist violette Farbe, welche die Lösungen anderer organischer Substanzen annehmen, verschwindet spontan, schnell beim Behandeln mit metallischem Quecksilber, welches die Eiweisslösungen nicht verändert. Herter.

Ein Absorptionsapparat für die Gasanalyse von Br. Tacke (*Chem. Zeity.* X, 208). Der Apparat dient zur Einführung eines flüssigen Absorptionsmittels in ein Eudiometer, wobei die Benetzung der Wände desselben vermieden wird; da zum Verständniss des Apparates die dem Texte beigefügte Zeichnung nothwendig ist, so muss auf das Original verwiesen werden. F. Mylius.

Bericht über Patente

von Arthur Lehmann.

Allgemeine Verfahren. Alarik Liedbeck in Stockholm. Verfahren und Apparat zur Destillation mittelst Centrifuge. (D. P. 34019 vom 10. Mai 1885. Kl. 12.) Als Destillationsapparat dient eine Centrifuge, welche von aussen erhitzt wird. Die Centrifuge wird oben geschlossen und besitzt unten eine hohle, etwas in die Trommel ragende Welle, mittelst derer sie angetrieben wird und die zugleich zur Ableitung der Destillationsproducte dient. Durch diese hohle Welle werden auch zwei Rohre in die Centrifuge geführt; durch das eine Rohr wird die zu destillirende Flüssigkeit eingelassen, während durch das andere Wasserdampf oder indifferente Gase behufs leichter Fortschaffung der Destillationsproducte eingeleitet werden. Das Verfahren ist besonders zur Destillation stark schäumender Massen bestimmt.

Apparate. Rich. Schneider in Dresden. Abdampfthurm mit beweglichen, beliebig verstellbaren Rieselflächen. (D. P. 34392 vom 17. April 1885. Kl. 75.) Der Thurm enthält schräge Rieselflächen, welche zweckmässig dadurch gebildet werden, dass man eine grosse Zahl von Platten nach Art der Ziegeldachdeckung auf Latten aufhängt. Unter den Latten werden ihnen parallel Rinnen angebracht, welche nach aussen in Heberöhren münden und so das an der Unterseite der Rieselflächen condensirte Wasser mit hydraulischem Abschluss nach aussen leiten. Die Flüssigkeit läuft von oben nach unten im Zickzack auf den Rieselflächen herunter, wobei ihr Feuergase entgegenströmen. Mit dem Thurm werden ein Eindick- und ein Calcinirofen verbunden. Das Calciniren geschieht, wenn erforderlich, in einem Strome glühender Luft. Unter dem Calcinirofen liegt der Ausglühraum, in welchem das Calcinationsproduct sich abkühlt.

H. W. Fenner, 7. Vanbrugh Park Road West, Blackheath, Kent. Destilliren von Theer, Kohlenwasserstoffen und Harzen. (Engl. P. 13629 vom 15. October 1884.) Durch die hohle und mit Rührarmen besetzte Welle der Destillirblase wird Dampf zugeleitet. Derselbe strömt in feinen Strahlen in die zu destillirende Flüssigkeit ein vermittelst durchlöcherter Röhren, welche mit der hohlen Achse communiciren und an den Rührarmen befestigt sind. Die letzteren bestreichen besonders den Boden der Blase, während ein an der Achse befestigtes leichtes Rahmenwerk die oberen Schichten der Flüssigkeit durchrühren soll, um das Ueberkochen zu verhindern.

Metalle. Eugen Baron Ritter und Carl Kellner in Podgora bei Görz. Verfahren, um Bleiplatten mit Kesselwänden zu verbinden. (D. P. 34074 vom 18. December 1884. Kl. 48.) Der Eisenkessel wird innen verzinkt und dann mit einer leicht schmelzbaren Legirung überzogen. Mit derselben Legirung werden Bleiplatten an einer Seite bedeckt. Die Bleiplatten werden mit der Legirungsseite gegen die gleichfalls mit Legirung überzogene innere Gefässwand angeschlagen, worauf die Ränder der Platten verlöthet werden. Nun wird in das Gefäss gespannter Dampf eingeleitet, welcher die Legirung schmilzt und, indem er den inneren Mantel fest gegen den äusseren andrückt, die beiden Schichten der Legirung zusammenfliessen lässt. Die Legirung besteht aus 8 Theilen Wismuth, 5 bis 30 Theilen Blei, 3 bis 24 Theilen Zinn und wird so gewählt, dass sie bei der Gebrauchstemperatur des Kessels noch nicht schmilzt, aber doch schon so weit erweicht, um eine gewisse Beweglichkeit der Bleiverkleidung zu gestatten. Das Verfahren eignet sich zum Verbleien der Kocher für die Gewinnung von Zellstoff aus Holz mittelst Sulfiten.

Metalloide. A. T. D. Berrington, Pant-y-goitre, Abergavenny und J. Parry, Ebbw. Vale, beides in Monmouthshire. Kohlenoxyd. (Engl. P. 9270 vom 21. Juni 1884.) Kohlenoxyd wird hergestellt, indem man Ofengase, z. B. die Gase eines Cupolofens durch eine Kohlen- bzw. Coksschicht leitet, welche ohne äussere Erhitzung glühend gehalten wird. Die Ofengase werden zu dem Zwecke in einen Generator dicht über dem Heerde eingeführt. Ausserdem wird unten in den Generator Luft eingeblasen, um die Kohlen glühend zu halten. Zu der Kohle setzt man Kalk oder ein anderes Flussmittel, um in Verbindung mit der Asche eine flüssige Schlacke zu erhalten.

Wasser. Olof Fredrik Oeberg in Stockholm (Schweden). Verfahren zur Bereitung von Filtrirkörpern behufs Reinigung des Wassers von Mikroorganismen. (D. P. 34689 vom 9. Juli 1885. Kl. 12.) Die gewöhnlich angewendeten Filtrirkörper aus sogenannter plastischer Kohle sollen so präparirt werden, dass sie die Mikroorganismen nicht passiren lassen. Zu dem Zwecke werden sie in eine siedende Lösung von kieselurem Alkali getaucht, dann getrocknet, hierauf in eine siedende Lösung von schwefelsaurer Thonerde gebracht und wiederum getrocknet. Statt der schwefelsauren Thonerde können andere Thonerdeverbindungen oder Chlorcalcium verwendet werden. Die erzeugten Niederschläge von kieselaurer Thonerde u. dergl. lagern sich besonders in der äussern Schicht des Filtrirkörpers ab und verhindern das Eindringen der Mikroorganismen in das Innere.

Alkalien. A. R. Pechiney & Co. in Salindres (Gare, Frankreich). Verfahren und Apparat zum Formen von geschmolzenem Aetznatron in feste Platten. (D. P. 34040 vom 10. April 1885. Kl. 75.) Das Verfahren besteht darin, dass man einen kühl gehaltenen Körper abwechselnd in geschmolzenes Aetznatron eintaucht und aus demselben entfernt und das anhaftende und erstarrte Aetznatron ablöst. Der Apparat besteht aus einem oder mehreren rotirenden, durch im Innern circulirendes Wasser gekühlten Cylindern, welche entweder in geschmolzenes Aetznatron eintauchen oder damit berieselt werden. Durch die Drehung bedecken sich die Cylinder mit einer festen Schicht von Aetznatron, die durch Kratzer losgelöst und mittelst Riffelwalzen in kleine Stücke zertheilt wird, welche schnell verpackt werden.

Claude Brison in Mâcon (Depart. Saône-et-Loire, Frankreich). Apparat zur continuirlichen Abtreibung von Ammoniak aus stickstoffhaltigen Flüssigkeiten. (D. P. 34030 vom 28. November 1884, Kl. 75). Der Apparat dient besonders zur Destillation von Flüssigkeiten, die an sich oder beim Zusatz von Kalk in der Wärme Ammoniak oder kohlen-saures Ammoniak abgeben. Der Haupttheil des Apparates ist eine liegende Retorte, die der Länge nach durch eine Scheidewand getheilt ist. Die Retorte wird in einem Ofen geheizt. Die Flüssigkeit wird durch einen Scrubber und ein langes Zuflussrohr vorn in die eine Seite der Retorte geleitet, fließt um die Scheidewand herum, trifft mit einem Strahle von Kalkmilch zusammen und tritt durch ein mit hydraulischem Verschlusse versehenes Abflussrohr aus. Die Dämpfe nehmen den umgekehrten Weg, gelangen also in das lange Zuflussrohr und den Scrubber, treten hier seitlich aus und werden durch ein Rohr in Schwefelsäure geführt. Damit sich in dem Rohre kein kohlen-saures Ammoniak absetzt, wird Schwefelsäure eingetropf.

Adolph Vogt und August Figge in Westerhusen bei Magdeburg. Verfahren und Apparate zur Darstellung von Alkalisulfaten. (D. P. 34028 vom 1. October 1884, Kl. 75). Chlor-kalium und Calciumsulfat (Gyps) werden mit kaustischer Magnesia innigst gemischt, feucht geknetet und dann getrocknet. Die poröse Masse wird gekörnt und bei heller Rothglut mit überhitztem Wasserdampfe behandelt. Es entweicht Salzsäure, während Kaliumsulfat, Calcium- und Magnesiumoxyd zurückbleiben. Mischt man dem erhitzten Wasserdampfe ein entsprechendes Quantum Sauerstoff bei, so bildet sich bei der Reaction statt der Salzsäure freies Chlor. Der Process verläuft analog bei Anwendung von Natriumchlorid. Da die Magnesia nur den Zweck hat, die Masse porös zu machen, so kann sie durch Kieselerde oder Kalk ersetzt werden. Statt des Gypses

kann auch Magnesiumsulfat benutzt werden. Der Apparat gleicht äusserlich einem Hochofen, doch enthält er in dem Schacht eine grosse Retorte zur Zersetzung, und darüber eine kleine Retorte zum Vorwärmen der Masse. Die Retorten werden von aussen, und zwar zweckmässig durch Gas geheizt. Die untere Retorte enthält unten die Entleerungsöffnung; dicht über derselben befindet sich die Zuführung für Wasserdampf.

Dünger, Phosphate. Dr. Carl Scheibler in Berlin. Verfahren zur Gewinnung phosphorsäurereicher Schlacke nach dem unter No. 12700¹⁾ patentirten Verfahren zur Entphosphorung des Roheisens. (D. P. 34416 vom 5. Mai 1885, Kl. 16.) Der bei der Entphosphorung von Roheisen in der Bessemerbirne erforderliche basische Zuschlag wird nicht mehr auf einmal zugegeben, sondern in zwei Stadien, wobei jedesmal die Schlacke abgezogen wird. Unter Berücksichtigung der Thatsache, dass die Entphosphorung des Eisenbades ohne nennenswerthe Oxydation des Eisens erfolgt, so lange dasselbe hinreichende Mengen von Phosphor enthält, und dass andererseits die Entfernung der letzten Phosphormengen (unter $\frac{1}{10}$ pCt.) ohne erhebliche Eisenverbrennung nicht möglich ist, wird zunächst nur $\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ des Gesamtzuschlages an Kalk in die Birne gegeben. Man bläst dann so lange, bis die Schlacke hauptsächlich aus phosphorsaurem (und kieselsaurem) Kalk besteht und erst geringe Mengen von Eisenoxydul enthält. Nach dem Abgiessen dieser Schlacke wird der Rest des Zuschlages zugegeben. Die jetzt resultirende Schlacke wird vor dem Spiegeleisenzusatz abgegossen. Bei diesem Verfahren lässt sich der Kalkzuschlag um $\frac{2}{3}$ gegen bisher vermindern und man erzielt ein heisseres Metallbad. Die erste Schlacke enthält 2.7—4.9 pCt. Eisen neben 28.7—30.6 pCt. Phosphorsäure, und wird für landwirthschaftliche Zwecke benutzt. Die zweite Schlacke enthält 18.3—23.1 pCt. Eisen und wenig Phosphorsäure; sie eignet sich zur Wiederverarbeitung im Hochofen. — Das Verfahren ist auch bei der Darstellung von Stahl und Flusseisen im Flammofen anwendbar.

Luigi Imperatori in Düsseldorf. Verfahren zur Gewinnung von Phosphaten aus phosphorhaltigem Eisen mittelst Alkalisulfats. (D. P. 34412 vom 5. Februar 1885, Kl. 18.) Seit der Einführung des Thomas-Verfahrens fabriciren einige Werke ein Roheisen im Hochofen, welches einen Gehalt von 10—18 pCt. Phosphor hat und unter dem Namen »Ferrophosphor« in den Handel gelangt. Dieses Product wird nach vorliegendem Verfahren auf phosphorsaures Alkali verarbeitet, indem man es mit calcinirtem schwefelsaurem Natron (oder Kali) in einem rotirenden Sodaofen bis zur Dunkelroth-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 856.

glut erwärmt. Wenn man den Ferrophosphor direct aus dem Hochofen in den Rotirofen ablassen kann, so ist eine besondere Heizung für letzteren nicht erforderlich, da die Reaction ohnedies fast ohne Wärmezufuhr von aussen stattfindet. Die erkaltete Masse wird mit Wasser von 30° C. ausgelaugt, wobei Natriumtriphosphat in Lösung geht, während Schwefeleisen und Eisenoxyd ungelöst bleiben. Aus der Lösung krystallisirt Natriumtriphosphat mit 12 Molekülen Wasser heraus. Die Krystalle werden mit Rauchgasen behandelt und in Wasser gelöst; aus der eingedampften Lösung krystallisirt das gewöhnliche phosphorsaure Natron, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$, und aus der Mutterlauge Soda heraus. Die Natriumphosphate können auch mit Schwefelsäure zersetzt werden; man scheidet aus der Lösung zunächst Natriumsulfat durch Krystallisiren ab und gewinnt durch Eindampfen der Mutterlauge syrupförmige Phosphorsäure. — Das erwähnte Gemenge von Schwefeleisen und Eisenoxyd wird entweder zur Gewinnung von Schwefligsäure abgeröstet oder durch Rösten mit Kochsalz auf schwefelsaures Natron verarbeitet.

Sprengstoffe. B. Broncs, Hamburgerstrasse, Wien. Sprengstoffe. (E. P. 14140 vom 25. October 1884.) Zu den Sprengstoffen werden Doppelsalze von 3 Aequivalenten pikrinsaurem Natrium und 1 Aequivalent pikrinsaurem Baryum oder Blei verwendet, welche man erhält, indem man die betreffenden Salze heiss löst und abkühlen lässt, wobei sie herauskrystallisiren. Den Sprengstoffen setzt man Nitronaphtalin und andere Stoffe hinzu, sodass man z. B. folgende Massen benutzt: 15—30 pCt. Natrium-Baryumpikrat, 8—30 pCt. Natrium-Bleipikrat, 2—10 pCt. Kaliumpikrat, 20—5 pCt. Nitronaphtalin, 40—20 pCt. Kaliumnitrat, 3—1½ pCt. Zucker, 3—2 pCt. Gummi, 4—½ pCt. Lampenschwarz.

Dr. Bernhard Kosmann in Breslau. Sprengpatrone für Bergwerke, gefüllt mit Schwefelsäure und Zinkstaub. (D. P. 34665 vom 16. Juni 1885. Kl. 5.) Eine Röhre ist durch eine Einschnürung oder eine Scheidewand mit centralem Loche in 2 Abtheilungen getheilt. In die untere Abtheilung kommt Schwefelsäure, dann wird ein Kork eingeschoben und in die obere Abtheilung Zinkstaub gefüllt. Nach Einführung einer Schiessnadel, die über der Spitze eine Verstärkung hat, wird die Patrone geschlossen. Die Patrone wird in das Bohrloch eingesetzt, durch einen Schlag auf die Schiessnadel der Korkstopfen vorgestossen und die Patrone dadurch in der Mitte zertrümmert. Der plötzlich entwickelte Wasserstoff sprengt das Gestein.

Brenn- und Leuchtstoffe. Dr. C. Otto & Co. in Dahlhausen a. d. Ruhr. Neuerungen an horizontalen Koksöfen mit zweiräumigen Lufterhitzern. (D. P. 34341 vom 28. October 1884. Kl. 10.) Die Koksofengase werden in Condensatoren geleitet und

dann zum Koksofen zurückgeführt, um in Verbindung mit erhitzter Luft in Zügen, welche die Verkokungskanäle umgeben, zu verbrennen und die letzteren zu heizen. Die Erhitzung der Verbrennungsluft erfolgt in zweiräumigen Regeneratoren (sogenannten Recuperatoren nach Ponsard etc.). Das Patent bezieht sich auf die besondere Art der Gasrückleitung und der Leitung für heisse Luft, sowie auf die Anordnung des Gas- und Lufteintrittes.

Fettindustrie, Seife. H. Schuster in Londsiedel. Verfahren zur Herstellung von Kaliammoniakseife. (D. P. 34625 vom 12. Juni 1885. Kl. 23.) 100 Pfund Oliven- oder Palmöl oder ein ähnliches Fett, 20 Pfund Wasser und 10 Pfund Salmiakgeist von 15° werden in einem doppelten geschlossenen Kessel auf 30° R. erwärmt, sodann mit 16 Pfund 90procentigem kaustischem Kali versetzt; innerhalb 6 Stunden vollzieht sich die Reaction, und es entsteht eine harte Seife; dieselbe dient hauptsächlich dazu, um ohne Erwärmen wollene Gewebe, Kleidungsstücke, Wäsche etc. zu reinigen, indem man dieselben in einem Bade von 1½ Pfund Seife auf 20 L Wasser ½ Stunde stehen lässt und dann herauspült. Durch dieses Verfahren wird das Eingehen und Verfilzen der wollenen Wäsche vermieden.

Farbstoffe, Farben. Friedrich Lehner in Augsburg. Verfahren zur Darstellung von Hochglanzbronzefarben. (D. P. 34623 vom 29. Mai 1885. Kl. 22.) Zur Vermeidung von Oxydation wird der Metallstaub (das Brocat) nicht, wie bisher, mit Gummilösung gerieben und mit Wasser gewaschen, sondern mit Benzin gerieben, nach dem Absetzen und Abgiessen des Benzins bei ca. 150° C. getrocknet und dann fertig polirt. Die Bronzefarbe wird glänzender, als nach dem alten Verfahren erhaltene.

Edward Vincent Gardner in London. Einrichtungen von Kammern für Fabrikation von Bleiweiss unter Beihilfe elektrischer Erregung. (D. P. 34616 vom 6. December 1884; Zusatz zu D. P. 25239 vom 19. August 1882¹⁾. Kl. 22.) Zur Beschleunigung der Umwandlung des Bleis in Bleiweiss werden, wie im Hauptpatent, Körper, die zu Blei elektronegativer sind, mit diesem in die Bleiweisskammer eingebracht und in folgender Weise angeordnet. Die inneren Flächen des Bodens, der Decke und eventuell auch der Seitenwände der Kammern werden ganz oder theilweise mit Zinn oder anderem zu Blei elektronegativen Material bekleidet, und diese Bekleidung wird in elektrisch leitende Verbindung mit dem zur Verwendung kommenden Blei gebracht. Oder es werden in der Kammer in verschiedenen Höhenlagen Behälter angebracht, welche mit Wasser oder

¹⁾ Diese Berichte XVI, 3079.

Säurelösungen gespeist werden, und in diese Behälter werden Stücke von zu Blei elektronegativen Stoffen (Zinn, Graphit, Koks etc.) eingelegt und leitend mit dem Blei verbunden, derart, dass gleichsam eine Anzahl galvanischer Elemente gebildet wird; durch die in letzteren enthaltene Flüssigkeit wird ausserdem ein gleichmässiges Feuchthalten und Kühlen der die Ueberführung des Bleis in Bleiweiss bewirkenden Gase und Dämpfe durch die ganze Kammer erzielt. Es können auch die Bleiplatten in Packeten angeordnet und zwischen die einzelnen Platten zwei oder mehr aus Holz oder anderem geeigneten Material gefertigte und mit Zinnbekleidung versehene Stäbe eingelegt werden, welche jedoch auch durch Stäbe aus Kohle, Graphit oder analogem, zu Blei elektronegativem Material ersetzt werden können.

Färberei, Zeugdruck. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Neuerung im Verfahren zum Bedrucken von Textilfasern. (D. P. 34515 vom 8. Mai 1885. Kl. 8.) Beim Bedrucken der Textilfaser mit solchen Farbstoffen, welche als Tanninverbindungen fixirt werden, verwendete man seither Mischungen, welche ausser dem Farbstoff und der Verdickung u. s. w. noch Weinsäure, Methyl- oder Aethylweinsäure enthielten. Diese Säuren lassen sich mit Vortheil durch Lävulinsäure ersetzen, welche billig ist, beim Dämpfen die Faser nicht angreift und eine schönere Entwicklung des Farbstoffes veranlasst. Man verwendet zweckmässig lävulinsäure Salze der Farbbasen, z. B. des Indulins, oder Gemische der Farbstoffe mit Lävulinsäure. — Auch die Essigsäure lässt sich beim Zeugdruck durch Lävulinsäure ersetzen, so z. B. beim Bedrucken des Stoffes mit Alizarin oder Farbstoffen, welche in ähnlicher Weise wie dieses als Thonerde- oder Chromlacke auf der Faser fixirt werden. Es hat die Lävulinsäure vor der Essigsäure den Vorzug, dass sie mit Wasserdampf nicht flüchtig ist, also beim Dämpfen des Gewebes nicht entweicht.

Franz Dietze in Mittweida (Sachsen). Die Herstellung einer druckrechten Bronzefarbe und die mit derselben bedruckten Gewebe. (D. P. 34532 vom 19. April 1885. Kl. 8.) Leinöl wird 5 Minuten lang gekocht und mit dem Bronzepulver verrieben. Das Gemisch wird dann mit gut gekochtem, nicht zu flüssigem Weizenstärkekleister innig gemengt. Statt der Stärke werden auch andere Verdickungsmittel benutzt. Die Masse wird auf die Stoffe gedruckt und getrocknet. Durch warmes Mangeln oder Plätten wird dann der waschechte Hochglanz erhalten.

Gährungsgewerbe. Franz Thormann in Wiesbaden. Neuerung an Apparaten zur Erwärmung gegohrener Flüssigkeiten mit ringcylindrischem Wasserbade. (D. P. 34394 vom 5. Mai 1885. Kl. 6.) Das ringförmige Wasserbad wird durch

einen stehenden inneren Conus und einen äusseren Cylinder gebildet, die unten vereinigt sind. Unter dem Wasserbade befindet sich die Feuerung, deren Gase durch den Conus nach oben ziehen. In das Wasserbad ist der ebenfalls ringförmige Behälter eingesetzt, der beim Betriebe continuirlich von unten nach oben von der zu erwärmenden (zu pasteurisirenden) Flüssigkeit durchströmt wird. Das Patent bezieht sich auf eine Einrichtung, um das Wasserbad bequem öffnen und den Apparat leicht reinigen zu können.

Photographie. Dr. Emil Jacobsen in Berlin. Verwendung aromatischer Hydrazine zum Verstärken und Entwickeln von Negativtrockenplatten, Diapositiven und Emulsionspapieren. (D. P. 34342 vom 5. März 1885. Kl. 57.) Dem Eisenoxalat, Hydrochinon und Hydroxylaminchlorhydrat reibt der Erfinder als neuen Entwickler die Hydrazine, besonders das Phenylhydrazin, an. Dasselbe liefert gute, klare Bilder von besonderer Zartheit; es wird entweder als freie Base in alkoholischer Lösung oder, und zwar mit besserem Erfolge, als Salz im Gemisch mit einer alkalischen Flüssigkeit, welche das Hydrazin in Freiheit setzt, verwendet. Man versetzt z. B. eine 4—5procentige Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin mit dem Aequivalent Kaliumcarbonat und fügt derselben zur Haltbarmachung Natriumsulfidlösung hinzu. Durch Zusatz von Bromkalium wird die Entwicklung passend verlangsamt. Die Hydrazine werden nach einer Modification der Methode von Meyer und Lecco (diese Berichte XVI, 2976) oder auch nach Fischer dargestellt.

1916

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ein neues Gesetz der Thermochemie von G. F. Becker (*Americ. Journ.* XXXI, 120). Das neue Gesetz behauptet, dass in jedem chemischen System diejenigen Transformationen stattfinden werden, welche Wärme (oder auch Licht und andere niedrigere Formen der Energie) mit grösstmöglicher Geschwindigkeit hervorbringen. Der Verfasser versucht, von diesem Satze ausgehend, gewisse Erscheinungen der genetischen Geologie zu erklären. Horstmann.

Sättigung von Salzlösungen von J. W. Nicol (*Phil. Mag.* XXI, 70). Die Abhandlung beschäftigt sich mit den Aenderungen der Dichte von Salzlösungen, deren Concentration von Null bis zur Sättigung steigt, und mit der Löslichkeit von Salzgemischen. Horstmann.

Ueber die Constitution der Säuren von W. A. Dixon (*Phil. Mag.* XXI, 127). Verfasser legt sich die Frage vor, warum manche mehrbasische, anorganische Säuren noch sauer reagiren, nachdem ein Theil ihres Wasserstoffs durch Alkalimetall vertreten ist, andere aber nicht, und er antwortet durch die Annahme, dass derjenige Wasserstoff, welcher sich leicht vertreten lässt, als *Oxyhydroxyl-, ---O---O---H , der übrige als Hydroxyl vorhanden sei. Horstmann.

Ueber das elektrische Leitungsvermögen von Doppelsalzen von Emil Klein (*Ann. Phys. Chem.* N. F. XXVII, 151). Verfasser hat das elektrische Leitungsvermögen einiger Salze und Salzgemische in wässriger Lösung bei mässigen Concentrationen untersucht. Unter den einzelnen Salzen sind die Sulfate von Eisen, Nickel und Mangan hervorzuheben. Dieselben haben fast gleich grosses, ziemlich kleines Leitungsvermögen und schliessen sich in dieser Beziehung eng an die verwandten Sulfate des Magnesiums, Kupfers und Zinks an.

Bei Gemischen von Salzen mit gleicher Säure oder Base, wie Chlornatrium und Natriumsulfat, oder Natriumsulfat und Kaliumsulfat, weicht das Leitungsvermögen wenig von dem arithmetischen Mittel der Bestandtheile ab. Doch fand sich die Abweichung stets negativ.

Gemische, welche durch Umsetzung in einander übergehen können, wie Chlornatrium gemischt mit Kaliumsulfat und Chlorkalium gemischt mit Natriumsulfat in äquivalenten Mengen, haben merklich gleiches Leitungsvermögen. Dasselbe näherte sich in dem untersuchten Beispiel am meisten dem arithmetischen Mittel des ersteren Gemisches. Vermuthlich wird also durch Umsetzung vorwiegend dieses Gemisch gebildet.

Werden Salze gemischt, welche Doppelsalze bilden können, so zeigt sich das Leitungsvermögen der Mischung stets beträchtlich geringer als das arithmetische Mittel der Bestandtheile. Die Verminderung steigt mit zunehmender Concentration und erreicht z. B. bei dem Eisenammoniumsulfat 11 pCt., wenn 3 Moleküle des Doppelsalzes in 1 L der Lösung enthalten sind. — An derselben Lösung wurde auch constatirt, dass durch Temperaturerhöhung das Leitungsvermögen dem arithmetischen Mittel genähert wird. — Diese Erscheinungen werden durch die Annahme erklärt, dass die Doppelsalze sich theilweise auch in Lösung bilden können, und zwar in grösserer Menge, wenn die Concentration stärker oder die Temperatur niedriger ist. Horstmann.

Die Dissociation flüssiger Verbindungen und das Gesetz von Debray und Wiedemann. Dissociation der Verbindung $\text{NH}_4\text{Br} + 3\text{NH}_3$ im festen und im flüssigen Zustande. Löslichkeit des Chlors in Chromoxychlorid. Löslichkeit des Stickoxyds in Brom von W. H. Bakhuis-Roozeboom (*Réc. trav. chim. des pays-bas* IV, 355—383). Wenn aus einer Flüssigkeit ein gasförmiger Bestandtheil austritt, während der Rückstand homogen und flüssig bleibt, findet man in allen Fällen die Erscheinungen wieder, welche bei wässrigen Gaslösungen bekannt sind. Die Spannung des Gases in Berührung mit der Flüssigkeit wächst continuirlich, wenn der Gehalt der Flüssigkeit an dem gasförmigen Bestandtheil continuirlich zunimmt. Der Verfasser weist dieses Verhalten an Lösungen des Chlors in Chromoxychlorid nach und widerlegt eine entgegenstehende Behauptung von Muir bezüglich der Dissociation der Verbindungen des Stickoxyds mit Brom. — Ob das Gas von der Flüssigkeit einfach absorbiert wird, oder ob es darin eine Verbindung nach festen Verhältnissen bildet, kann demnach an der Spannung des Gases in diesem Falle nicht erkannt werden.

Im Gegensatze hierzu ist bekanntlich die Spannung eines Gases, welches durch Dissociation einer festen Verbindung neben einem zweiten festen Bestandtheil entsteht, unabhängig von der Zusammen-

setzung des festen Rückstandes, und eine chemische Verbindung unterscheidet sich durch diese constante Dissociationsspannung scharf von der Absorption eines Gases durch einen festen Körper (Gesetz von Debray und Wiedemann).

Ueber einen dritten intermediären Fall hat nun der Verfasser sehr interessante Beobachtungen gemacht, nämlich über die Zersetzung einer Flüssigkeit in einen gasförmigen und einen festen Bestandtheil, wodurch der Einfluss des Aggregatzustandes auf die Dissociationserscheinungen noch deutlicher illustriert wird. Die Beobachtungen beziehen sich auf die von Troost (*diese Berichte* XVI, 992a) entdeckten Verbindungen des Bromammoniums mit Ammoniak. Die erste dieser Verbindungen, $\text{NH}_4\text{Br} + \text{NH}_3$ (die weiterhin mit A bezeichnet wird), ist unter gewöhnlichen Umständen fest; die zweite, $\text{NH}_4\text{Br} + 3\text{NH}_3$ (B) schmilzt bei 8.7° . Wenn man indessen die Verbindung A bei Temperaturen unter 5° mit Ammoniak zu sättigen versucht, so erhält man merkwürdiger Weise nicht die Verbindung B im festen Zustande, sondern eine Flüssigkeit, welche sich im Zustande der Ueberschmelzung befindet. Die Krystalle der Verbindung B erscheinen aber, wenn das Erstarren eingeleitet wird, nachdem genug Ammoniak aufgenommen ist. — Die Ammoniakmenge, welche die Flüssigkeit aufnehmen kann, wechselt mit Druck und Temperatur; sie beträgt unter Atmosphärendruck bei 5° 2.70 NH_3 , und bei -10° 3.75 NH_3 auf ein NH_4Br . In letzterem Falle wird daher mehr Ammoniak absorbiert, als der Verbindung B entspricht; der Ueberschuss entweicht bei der Krystallisation.

Die Dissociation der Verbindung $\text{NH}_4\text{Br} + 3\text{NH}_3$ im festen Zustande verläuft in normaler Weise. Die Spannung des Ammoniaks wächst mit steigender Temperatur, bleibt aber constant, wenn Ammoniak hinweggenommen wird, bis die Zusammensetzung der Verbindung $\text{NH}_4\text{Br} + \text{NH}_3$ erreicht ist, wo sie alsdann sprunghaft auf einen niedrigeren Werth herabgeht. Beim Schmelzen der festen Verbindungen ändert sich die Spannung selbst nicht, sondern nur die Richtung der Spannungscurve. Die Spannung nimmt über der Flüssigkeit mit sinkender Temperatur langsamer ab; sie ist daher über einem Gemische der beiden festen Verbindungen kleiner als über der gleich zusammengesetzten Flüssigkeit, welche in überschmolzenem Zustande erhalten werden kann. — Von dem Ammoniakgehalte der Flüssigkeit hängt die Spannung in gewöhnlicher Weise ab; sie wird continuirlich kleiner, wenn der Ammoniakgehalt abnimmt, solange nur der Rückstand flüssig bleibt.

Die Verminderung des Ammoniakgehaltes hat aber bei mässigen Temperaturen stets an einer gewissen Grenze die Ausscheidung der Verbindung A in festem Zustande zur Folge. Dies geht aus den Erscheinungen hervor, welche man beim Erstarren und

Schmelzen von Gemischen in der Regel beobachtet. Wenn die Verbindung B mit A bis zu einem gewissen Verhältniss vermischt ist, so schmilzt sie bei niedrigerer Temperatur als für sich allein, und die resultirende Flüssigkeit verhält sich wie eine Lösung von B in A; sie scheidet beim Abkühlen, wenn Ueberschmelzung vermieden wird, Krystalle von B aus, und zwar bis die Mutterlauge die Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{Br} + 2.63\text{NH}_3$ hat. Die Flüssigkeit von dieser Zusammensetzung besitzt nämlich das Minimum des Schmelzpunktes; sie erstarrt bei 6.6° vollständig zu einem Gemisch von A und B. — Wenn aber der Ammoniakgehalt unter die angegebene Grenze sinkt, so steigt der Schmelzpunkt des Gemisches wieder, und in geschmolzenem Zustande verhält sich dasselbe jetzt wie eine Lösung von A in B. Es scheiden sich Krystalle der Verbindung A aus, wenn man zur Löslichkeitsgrenze gelangt. Die gesättigte Lösung enthält um so mehr von der Verbindung A, d. h. um so weniger Ammoniak, je höher die Temperatur ist. Es kommen darin auf ein NH_4Br z. B.:

bei -10°	2.76 NH_3
0°	2.68 „
6.6°	2.63 „
10°	2.59 „
20°	2.50 „

Die Lösungen, welche mehr als 2.63 NH_3 enthalten, sind bei den angegebenen Temperaturen bereits mit der Verbindung B übersättigt; sie lassen sich aber, wie schon bemerkt, leicht flüssig erhalten. Die Verbindung A dagegen beginnt sogleich sich auszuscheiden, sobald man die Sättigungsgrenze überschreitet. Dies kann aber nicht nur durch Abkühlung geschehen, sondern auch bei constanter Temperatur durch Verminderung des Ammoniakgehaltes. Sobald man mehr Ammoniak hinwegnimmt, als der gesättigten Lösung entspricht, scheidet sich sogleich eine gewisse Menge der Verbindung A aus, während die übrig bleibende Flüssigkeit unverändert zusammengesetzt und gesättigt bleibt.

Von diesem Momente an, in welchem sich die feste Verbindung A ausscheiden kann, bleibt nun die Spannung des Ammoniaks über der Flüssigkeit constant. Bei 0° z. B. beträgt die Ammoniakspannung über einer Flüssigkeit von der Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{Br} + 3\text{NH}_3$ 787 mm, und wenn allmählich der Ammoniakgehalt sich vermindert, sinkt diese Spannung continuirlich bis auf 635 mm. Dieser Werth wird erreicht bei der Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{Br} + 2.68\text{NH}_3$, welche nicht überschritten werden kann, ohne dass sich die Verbindung A ausscheidet. Die Spannung von 635 mm bleibt daher bestehen, wenn mehr Ammoniak hinweggenommen

wird, bis alle Flüssigkeit zersetzt und nur noch die feste Verbindung A übrig ist.

Die wechselnde Spannung eines gasförmigen Bestandtheiles über einer Flüssigkeit ist also nach diesen Beobachtungen wesentlich an die Bedingung geknüpft, dass die Flüssigkeit bei wechselnder Zusammensetzung homogen bleibt. Die Spannung wird dagegen constant, wenn die zersetzliche Substanz und der nicht gasförmige Bestandtheil sich nicht homogen vermischen können.

Die constante Dissociationsspannung beweist in dem betrachteten Falle nicht, dass die zersetzte Flüssigkeit eine Verbindung nach festen Verhältnissen sei. Der Verfasser neigt vielmehr zur Ansicht, dass in den untersuchten Flüssigkeiten alles Ammoniak gleichartig gebunden sei und dass sich die Verbindungen nach festen Verhältnissen erst beim Erstarren bilden. Er stützt diese Ansicht vornehmlich auf die Beobachtung, dass die Spannung des Ammoniaks über der Flüssigkeit continuirlich weiter wächst, auch wenn der Ammoniakgehalt grösser wird, als die Verbindung $\text{NH}_4\text{Br} + 3\text{NH}_3$ verlangt. Horstmann.

Calorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann. VI. Abhandlung. Ueber den Wärmewerth des Benzols von F. Stohmann, P. Rodatz und H. Herzberg (*Journ. pr. Chem.*, N. F., XXXIII, 242). Da die Verbrennungswärme des Benzols, welche die Verfasser zum Ausgangspunkt weiterer thermochemischer Untersuchungen zu machen gedenken, von Thomsen und von Berthelot beträchtlich verschieden angegeben wird, haben sie dieselbe wiederholt bestimmt. Die Ausführung und Berechnung der Versuche wird eingehend beschrieben und dabei auf eine bisher nicht bemerkte Fehlerquelle aufmerksam gemacht, welche von kleinen Mengen Kohlenoxyd in dem aus Kaliumchlorat und Braunstein erzeugten Sauerstoff herühren kann. — Die Verbrennungswärme finden sie bezogen auf ein Molekulargewicht Benzol im flüssigen Zustande bei ca. 17° im Mittel von 7 Beobachtungen = 779.799 Cal. (mit Schwankungen zwischen 776 und 783) und in 12 weiteren Versuchen mit Benzoldampf im Mittel 787.488 Cal. (schwankend zwischen 786 und 789.8), woraus sich durch Reduction für den flüssigen Zustand in völliger Uebereinstimmung mit der ersten Versuchsreihe die Zahl 779.262 Cal. ergibt. Das Gesamtmittel ist 779.530 Cal. für flüssiges Benzol, oder 787.756 Cal. für Benzoldampf. — Mit diesen Werthen stimmt nun nahe überein die Angabe Berthelot's (783.2 Cal. für Benzoldampf, mittelst der calorimetrischen Bombe bestimmt, *Ann. chim. phys.* [5] XIII, 193) und ferner das Resultat einer Versuchsreihe von J. Thomsen (787.95 Cal. für Benzoldampf, *diese Berichte* XV, 328), welche jedoch dieser selbst für ungenau hält. Als zuverlässigsten Werth giebt

Thomsen in seinen »thermochemischen Untersuchungen« die Zahl 799.350 Cal., welche aus drei zu verschiedenen Zeiten angestellten, sehr gut übereinstimmenden Versuchsreihen abgeleitet ist. Ueber die Ursache der Differenz können die Verfasser nur Vermuthungen äussern.

Horstmann.

Die spezifische Wärme der Gase in hohen Temperaturen von Dugald Clerk (*Journ. Soc. of chem. Industry* V, 11). Die Mittheilung wendet sich gegen die Folgerungen, welche Mallard und Le Chatelier (*diese Berichte* XVI, 216, 1686) und Berthelot und Vieille (*diese Berichte* XVII, 154, 271) aus ihren Beobachtungen über die Explosion von Gasgemischen in Bezug auf die spezifischen Wärmen der Gase gezogen haben. Auf Grund seiner eigenen Versuche bestreitet der Verfasser entschieden, dass in dem Augenblick, in welchem der Explosionsdruck sein Maximum erreicht, die Verbrennung bereits vollständig sei. Die Bildung der Verbrennungsproducte werde vielmehr, wie schon Bunsen angenommen, durch Dissociation aufgehalten und setze sich noch während der Abkühlung nach der Explosion fort. In diesem Falle aber ist ein Schluss auf die Grösse der spezifischen Wärmen der Gase in hohen Temperaturen unstatthaft.

Horstmann.

Ueber die Geschwindigkeit der Verseifung. II. Abhandlung von L. Th. Reicher (*Ann. Chem.* 232, 103). Ueber die erste Abhandlung ist *diese Berichte* XVIII, 432 Ref. berichtet. Durch die jetzt mitgetheilten Versuche wird bewiesen, dass der Unterschied in den Verseifungsgeschwindigkeiten, welchen man bei der Anwendung verschiedener Basen beobachtet, nicht allein von der Natur der Basen, sondern auch von den verseiften Estern abhängig ist. — Ferner wurde die Verseifung des Essigsäureäthyläthers durch Natron bei variabler Temperatur untersucht, und der Zusammenhang zwischen Temperatur und Verseifungsgeschwindigkeit durch eine Formel dargestellt.

Horstmann.

Ueber die von Pebal in seinen Untersuchungen über das Euchlorin verwendeten unbestimmten Gleichungen von L. Boltzmann (*Ann. Chem.* 232, 121). Die von Pebal (*Ann. Chem.* 177, 1) bei der indirecten Analyse des sogen. Euchloringases benutzte mathematische Methode bringt der Verfasser in eine allgemeinere und einfachere Form, und empfiehlt dieselbe bei ähnlichen Untersuchungen.

Horstmann.

Zur Berechnung der Beobachtungen mit Bunsen's Eis-calorimeter von L. Boltzmann (*Ann. Chem.* 232, 125). Es wird dargelegt, wie man diejenigen Aenderungen in dem Stande des Eis-calorimeters, welche unabhängig von der absichtlichen Wärmezufuhr stattfinden, am zweckmässigsten durch Rechnung eliminirt.

Horstmann.

Eine Theorie über den Zusammenhang zwischen der Krystallform und der Atomzusammensetzung chemischer Verbindungen von William Barlow (*Chem. News* 3, 6) lässt sich im Auszuge nicht wiedergeben.

F. Mylius.

Einwirkung des Chlorwasserstoffgases auf Eisen von F. Isambert (*Compt. rend.* 102, 423—425). Chlorwasserstoffgas wirkt in der Hitze auf gewisse Metalle unter Entwicklung von Wasserstoff ein; da nun letzterer seinerseits auf die entstandenen Chloride unter Bildung von Chlorwasserstoff zu wirken vermag, so wird ein Gemisch beider Gase unter Umständen auf das Metall oder dessen Chlorid nicht reagiren. Die Versuche des Verfassers mit fein vertheiltem Eisen und Chlorwasserstoff haben ergeben, dass die Menge des auftretenden Wasserstoffs mit wachsender Temperatur sinkt: bei Dunkelrothgluth sind z. B. 89—91, bei heller Rothgluth 67—69, bei noch grösserer Hitze nur 54 pCt. Wasserstoff vorhanden. Die Salzsäure verhält sich also gegen Eisen ähnlich wie nach Deville (1870) der Wasserstoff.

Gabriel.

Unlöslichkeit von Baryumchlorid in Gegenwart von Lithiumchlorid von Carter N. Draper (*Chem. News* 53, 52). Baryumchlorid ist in einer concentrirten Lösung von Chlorlithium unlöslich; bekanntlich verhält es sich den Lösungen anderer Alkalichloride sowie concentrirten Säuren gegenüber ähnlich; der Verfasser erklärt diese Thatsache durch eine Dissociation der Chlorbaryumlösung, veranlasst durch die wasserbindende Kraft der Salzlösungen resp. der Säuren.

F. Mylius.

Note über die Löslichkeit von Baryumsulfat in Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure von Arthur E. Haslam (*Chem. News* 53, 87). 1 Theil Baryumsulfat löst sich in 2500 Theilen Bromwasserstoffsäure von 40 pCt.; Jodwasserstoffsäure löst erheblich weniger.

F. Mylius.

Neue Untersuchungen über die Manganite der alkalischen Erden von G. Rousseau (*Compt. rend.* 102, 425—428). Verfasser hat früher (*diese Berichte* XVIII, Ref. 531) aus Manganchlorid und Calciumoxychlorid bei starker Hitze die Verbindung $MnO_2 \cdot 2CaO$, bei schwächerer den Körper $2MnO_2 \cdot CaO$ erhalten; er hat nunmehr bei noch niedrigerer Temperatur (über dem Bunsenbrenner) ein Trimanganit, $3MnO_2 \cdot CaO$, in feinen, schwarzen Nadeln dargestellt: mit sinkender Temperatur wächst also die Neigung der Verbindung MnO_2 sich zu polymerisiren. Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei den Strontium- und Baryummanganiten; so wurden bei höherer Temperatur unter Benutzung von Strontium- resp. Baryumoxybromid die Verbin-

dungen $2\text{MnO}_2 \cdot \text{SrO}$ (schwarze, feine Nadeln) und $2\text{MnO}_2 \cdot \text{BaO}$, bei niedrigeren die Körper $\text{MnO}_2 \cdot \text{SrO}$ und $\text{MnO}_2 \cdot \text{BaO}$ (vergl. Rousseau und Saglier, *diese Berichte* XVII, Ref. 407) erhalten. Gabriel.

Ueber das Atomgewicht des Berylliums von T. S. Humpidge (*Proc. royal Soc.* XXXIX, 1—19). Ueber die Arbeit ist bereits *diese Berichte* XVIII, Ref. 258 referirt worden; ein Appendix handelt von dem Berylliumammoniumdoppelcarbonat, welchem der Verfasser die Formel giebt $2\text{BeCO}_3, (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3, \text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; diese Formel weicht etwas von der durch Debray aufgestellten ab. Ein zweiter Appendix bespricht die Details der Construction und Graduation des für die Dampfdichtebestimmungen angewandten Siemens'schen Pyrometers. F. Mylius.

Ueber das Aequivalentgewicht der Terbinerden von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 102, 395—398). Verfasser hat als Atomgewicht für das Terbium in der dunkelsten Terbinerde 163.1, und in der hellsten 161.4 beobachtet. Er beschreibt ferner die Spektren von Terbinerden verschiedenen Ursprungs und verschiedener Färbung (s. a. *diese Berichte* XIX, 132. Ref.). Gabriel.

Ueber die Verwendung des Kaliumsulfats zur fractionirten Fällung der seltenen Erden von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 102, 398—399). Um die in Kaliumsulfat am leichtesten löslichen, seltenen Erden zu fractioniren, versetzt man zunächst die genügend verdünnte Lösung mit einer gewissen Menge gesättigter oder ungesättigter Kaliumsulfatlösung und filtrirt von der eventuell entstehenden Fällung; nunmehr fügt man zum Filtrat portionsweise verdünnten Alkohol und sammelt die jedesmal entstehenden Niederschläge. Gabriel.

Ueber das Verhalten von Silber- und Kieselverbindungen, mit Beschreibung eines neuen Silberoxyds von Malvern W. Hes (*Engen. and Min. Journ.* 1884, 297—299). Der Verfasser hat sich vergebens bemüht, Verbindungen des Silbers mit Silicium oder mit Kieselsäure darzustellen, obwohl in der Literatur mehrere Angaben darüber zu finden sind; die Versuche wurden auf nassem und trockenem Wege angestellt; der mit Hilfe von Silicatlösungen erhaltene Niederschlag enthält freies Silberoxyd neben freier Kieselsäure; metallisches Silber mit Kieselsäure zum starken Glühen erhitzt, wird nicht verändert; beim Erhitzen von Silbernitrat mit Kieselsäure wurde ein rothes Silberoxyd erhalten, dessen Analyse die Zusammensetzung Ag_2O_2 ergibt (das bekannte Superoxyd ist eisenschwarz gefärbt). F. Mylius.

Ueber die Platosooxalsäure von H. G. Söderbaum (*Bull. soc. chim.* 45, 188—193). Wird Platinoxid-Natron $\text{Na}_2\text{O}, 3\text{PtO}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ mit dem anderthalbfachen Gewichte krystallisirter Oxalsäure erwärmt, so entweicht Kohlensäure und man erhält eine intensiv blaue Lösung, aus welcher sich nach der Abkühlung metallglänzende braune Nadeln abscheiden. Wird dieses Salz auf dem Filter wiederholt mit heissem Wasser behandelt, so filtrirt zuerst eine gelbe Lösung, darauf eine grüne oder blaue und zuletzt eine rothbraune; aus dieser letzten scheiden sich feine Nadeln eines kupferglänzenden Natronsalzes aus, aus der ersten citronengelbe Prismen eines isomeren Salzes, die grünliche Lösung liefert Gemenge der beiden. Silbernitrat fällt aus dem einen wie aus dem anderen Salze einen weissgelben krystallinischen Niederschlag, welcher mit der berechneten Menge Salzsäure zersetzt, die indigblaue Lösung der Platosooxalsäure $\text{Pt}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH})_2$ liefert. Die Salze dieser Säure können durch Doppelzersetzung mit den Natronsalzen erhalten werden, wobei die dem angewandten Natronsalze entsprechende Modification entsteht, oder durch Neutralisation der freien Säure mit den Basen oder Carbonaten. Auf diesem Wege erhält man meist die dunkelfarbigten Salze, die aber durch wiederholtes Umkrystallisiren in die gelbe Modification übergehen. Die dunkeln Salze sind in der Regel weniger löslich, von geringerem specifischen Gewichte und geringerem Krystallwassergehalt; doch bildet das Krystallwasser nicht den charakteristischen Unterschied der beiden Salzreihen. Die Platosooxalate sind in kaltem Wasser wenig, in Alkohol gar nicht löslich; sie verlieren das Krystallwasser ganz oder theilweise bei 100° und vertragen eine Temperatur von $110-115^\circ$. Bei raschem Erhitzen zersetzen sie sich mit Detonation. Platosooxalsäure $\text{PtC}_4\text{O}_8\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ scheidet sich beim Eindampfen im Vacuum als rothe, metallglänzende, krystallische Masse aus, welche bei 100° getrocknet die obige Zusammensetzung zeigt. Die indigblaue Lösung wird durch Erwärmen oder Verdünnen mit Wasser gelb, nimmt aber nach dem Abkühlen oder Concentriren wieder die blaue Farbe an. Aus der grossen Menge der untersuchten Salze seien angeführt: Kaliumsalze: Das dunkle Salz bildet kupferrothe Nadeln, das gelbe hexagonale Prismen; beide von der Formel $\text{K}_2\text{PtC}_4\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$. Die Ammoniumsalze entsprechen den Kaliumsalzen. Natriumsalze: a) dunkles $\text{Na}_2\text{PtC}_4\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O}$ bildet dünne kupferglänzende Nadeln, welche bisweilen die Länge von 10 Centimetern erreichen. Es löst sich bei 11° in 152 Theilen Wasser. b) gelbes $\text{Na}_2\text{PtC}_4\text{O}_8 + 5\text{H}_2\text{O}$ goldgelbe Prismen, welche die siebenfache Menge Wasser von 11° zur Lösung gebrauchen. — Silbersalz $\text{Ag}_2\text{PtC}_4\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$; nur die gelbe Modification scheint zu existiren. — Calciumsalze: a) dunkles $\text{CaPtC}_4\text{O}_8 + 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ bildet kleine olivenfarbige Nadeln, welche bei 100° $4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ verlieren; b) von der

gelben Modification existiren zwei Salze $\text{CaPtC}_4\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaPtC}_4\text{O}_8 + 8\text{H}_2\text{O}$, welche letzteres aus kalten Lösungen sich ausfällt. Das Strontium bildet zwei dunkle Salze: $\text{SrPtC}_4\text{O}_8 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ braune Prismen und $\text{SrPtC}_4\text{O}_8 + 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ grauviolette mikroskopische Nadeln; das gelbe Salz, ein orangefarbiger krystallischer Niederschlag hat die Zusammensetzung $\text{SrPtC}_4\text{O}_8 + 3\text{H}_2\text{O}$. — Baryumsalze: das dunkle $\text{BaPtC}_4\text{O}_8 + 3\text{H}_2\text{O}$ stellt sich dar als amorpher Niederschlag, das gelbe $\text{BaPtC}_4\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$ bildet orangefarbige mikroskopische Krystalle. Magnesiumsalz $\text{MgPtC}_4\text{O}_8 + 6\text{H}_2\text{O}$ bildet braune, kupferglänzende Nadeln. Die Salze von Mangan, Zink und Nickel erscheinen gleichfalls in kupferfarbigen Nadeln von der Zusammensetzung $\text{M. PtC}_4\text{O}_8 + 7\text{H}_2\text{O}$, welche bei 100° $5\text{H}_2\text{O}$ verlieren. — Fügt man zur kalten Lösung der freien Säure Ammoniak, so erhält man das dunkle Ammoniumsalz; erwärmt man nach Zusatz eines Ammonüberschusses, so erhält man eine Lösung, die beim Erkalten schwarz grüne, zusammengeballte Massen von der Zusammensetzung $(\text{NH}_3)_3 \cdot \text{C}_4\text{O}_8\text{Pt}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ausscheidet. Giebt man Ammoniak zur warmen Lösung der freien Säure, so erhält man kleine gelbliche, gruppirte Nadeln von der Zusammensetzung $(\text{NH}_3)_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_4\text{Pt} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Scheerl.

Ueber die begrenzte Hydratation von Ammoniumcarbamat von J. H. Fenton (*Chem. News* 58, 13—15). Während durch Natriumhypobromit aus carbaminsaurem Ammonium der ganze Gehalt an Stickstoff in Freiheit gesetzt wird, macht das Hypochlorit nur die Hälfte des Stickstoffs frei. Mit Hilfe dieser von Fenton aufgefundenen Thatsache (vergl. diese Berichte XI, 2146) vermag man carbaminsaures Ammonium neben kohlsaurem Ammonium zu bestimmen; der Verfasser macht davon Anwendung zur Ermittlung des Grades der Hydratation von carbaminsaurem Ammonium, indem er seine Beobachtungen auf den Einfluss der Zeit, der Masse, der Temperatur ausdehnt. Es zeigt sich, dass die Hydratation des Salzes (in wässriger Lösung) mit der Grösse dieser Momente zunimmt. Unter dem Einfluss der Zeit findet die Hydratation zuerst schnell, dann progressiv langsamer statt, und schliesslich wird eine Grenze erreicht, über welche hinaus kein Wasser mehr aufgenommen wird. Während z. B. in einer Lösung von 4.8781 g Ammoniumcarbamat in 250 ccm innerhalb 10 Minuten 38.33 pCt. des Salzes hydratisirt sind, sind nach 220 Minuten 70 pCt. in Ammoniumcarbonat übergeführt; eine weitere Aufnahme von Wasser findet dann auch nach 20 Stunden nicht mehr statt. Andererseits hat der Verfasser erwiesen, dass in einer wässrigen Lösung des Ammoniumcarbonats mit der Zeit eine Dehydratation vor sich geht, unter deren

Einfluss Carbamat entsteht, ebenfalls bis zur Erzielung eines Gleichgewichtszustandes in der Lösung. Es wird zum Schluss darauf aufmerksam gemacht, dass die Zersetzung des Harnstoffs durch Fermente wahrscheinlich nicht nach der gebräuchlichen Gleichung $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}(\text{ONH}_4)_2$ vor sich geht, sondern nach dem Schema:

$$n\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + (2n-m)\text{H}_2\text{O} = m\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{ONH}_4) + (n-m)\text{CO}(\text{ONH}_4)_2.$$

F. Mylius.

Ueber die Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf Metallsalzlösungen von Paul Kulisch (*Ann.* 327—360). I. Leichtmetalle. Phosphorwasserstoff wird durch die Lösungen der Leichtmetallsalze (Natrium-, Kalium-, Baryum-, Calciumchlorid, Natriumcarbonat) weder in der Kälte noch bei Siedehitze verändert entgegen den Angaben von A. Winkler (*Pogg. Ann.* 111, 443). — II. Schwermetalle. Auf Lösungen der Schwermetallsalze wirkt Phosphorwasserstoff in zwei Richtungen: 1) die Metallsalze werden reducirt (Kupferchlorid zu Kupferchlorür, Thalliumoxydul zu Thallium, Goldchlorid zu Gold, Eisenchlorid zu Eisenchlorür); 2) es entstehen Phosphormetalle (aus Kupferchlorür und aus Wismuthsalzen). In den meisten Fällen verlaufen beide Reactionen neben einander, so dass Gemische von Metallen mit Phosphormetallen resultiren; dieser Verlauf wurde sicher beobachtet bei Kupfervitriollösungen, ammoniakalischen Kupferlösungen und bei Silber-, Cobalt- und Nickelsalzen. In anderen Fällen (Blei-, Cadmiumsalzen) deutet die Zusammensetzung des Niederschlages darauf hin, dass Gemenge von Metall mit Phosphormetall vorliegen, die man aber weder zu trennen noch neben einander nachzuweisen vermochte; Verfasser legt besonderen Werth darauf, dass in diesen Fällen bei den Niederschlägen eine ganz auffallende Neigung vorhanden ist, sich als Spiegel an die Gefäßwandungen zu legen; zwar zeigen nicht die Metalle allein eine solche, aber es ist bemerkenswerth, dass der Niederschlag des metallischen Thalliums besonders schöne Spiegel gab, während solche, wenn reine Phosphormetalle vorlagen, niemals zu beobachten waren. — Die erhaltenen Phosphormetalle oxydiren sich, zumal in feuchtem Zustand leicht, schwanken in ihren sonstigen Eigenschaften und zerfallen mit starken Säuren unter Bildung von nicht selbst entzündlichem Phosphorwasserstoff, allein Phosphorcadmium liefert ein selbst entzündliches Gas. Im Allgemeinen wirkt Phosphorwasserstoff sehr langsam auf die Metallsalzlösungen ein z. B. auf Thalliumsalze erst nach Stunden, nur Silbersalze werden schnell zersetzt. — Auf Lösungen des Brechweinsteins, des Antimonoxyds in Kalilauge, des Zinns und Zinks (in Säure oder Alkali), und der Eisen- und Manganoxydulsalze übt das Gas keine Wirkung.

Gabriel.

Ueber Spectroskopie strahlender Materie, Note über die Spectren des Erbiums von William Crookes (*Chem. News* 58, 75—76). Dem Texte der kurzen Note ist eine Tafel von 5 verschiedenen Spectren des Erbiums beigelegt, ohne welche die Abhandlung sich im Auszuge nicht wiedergeben lässt.

F. Mylius.

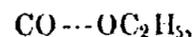
Organische Chemie.

Einwirkung von Chloroxy-carbonsäureäther auf Kaliumcyanat von Wurtz und Henninger (*Ann. chim. phys.* VII, 128—138). Bei 4—5 tägigem Kochen von Kaliumcyanat mit Chlorameisensäureäther am aufsteigenden Kühler entstehen neben Kohlensäure, Kohlenoxyd und Chloräthyl folgende Verbindungen:

- | | |
|---|-----------------|
| 1. $C_{12}H_{15}N_3O_3 = 3(C_4H_5NO_3)$ | Schmp. 118—119° |
| 2. $C_{11}H_{15}N_3O_7$ | » 123° |
| 3. $C_{10}H_{15}N_3O_5$ | » 107° |
| 4. $C_6H_{11}NO_4$ | » 49—50° |

dereu letztgenannte nur bei Anwendung von Aether als Mittel zur Trennung beobachtet wird.

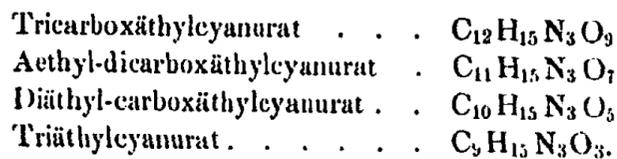
1. Carboxäthylecyanat; schöne rhombische Tafeln, aus Alkohol krystallisierbar, in Wasser fast unlöslich, in Aether löslich sowie in Chloroform. Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung $N \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown \end{matrix}$



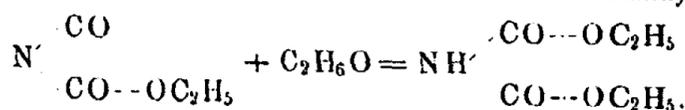
wird jedoch als Cyanurat betrachtet und daher durch den dreifachen Ausdruck der Formel repräsentirt. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° oder bei der Destillation zerfällt die Verbindung in Kohlensäure und Aethylecyanurat: $C_{12}H_{15}N_3O_9 = 3CO_2 + C_9H_{15}N_3O_3$.

2. Die Verbindung $C_{11}H_{15}N_3O_7$, welche sich durch einen Mindergehalt an CO_2 von der vorerwähnten Verbindung unterscheidet, kann als Verbindung von 2 Mol. Carboxäthylecyanat mit 1 Mol. Aethylecyanat betrachtet werden: $C_{11}H_{15}N_3O_7 = 2C_4H_5NO_3 + C_3H_5NO$. Sie verliert bei der Destillation 2 Mol. Kohlensäure und geht in Aethylcyanurat über. Sie stellt Cyanursäure dar, in welcher 1 Wasserstoffatom durch C_2H_5 und 2 andere durch je eine Gruppe $CO \cdots OC_2H_5$ ersetzt sind, ist also Aethyl-dicarboxäthylecyanurat.

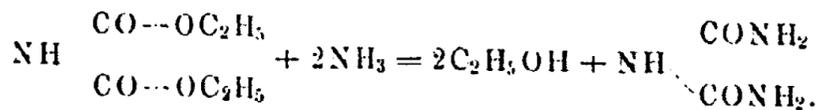
3. Diäthyl-carboxäthylcyanurat, weisse Nadeln vom Schmp. 107°, kann als Verbindung von 1 Mol. Carboxäthylcyanat und 2 Mol. Aethylcyanat betrachtet werden: $C_{10}H_{15}N_3O_5 = C_4H_5N_3O_3, 2C_3H_5NO$. Es spaltet sich wie die vorerwähnten Verbindungen beim Erhitzen in Kohlensäure und Aethylcyanurat. Die 3 Verbindungen bilden mit dem Cyanursäureäther eine Reihe, deren Glieder sich durch ihren Gehalt an Kohlensäure unterscheiden.



4. Carboxäthylurethan, $C_6H_{11}NO_4$, Schmp. 49—50°, Sdp. 226° bis 760°, lange Prismen, welche denen des Salpeters oder des Harnstoffs ähnlich sind. Es bildet sich durch Einwirkung des im angewandten rohen Aether enthaltenen Alkohols auf Carboxäthylcyanat:



Wenn man Chlorameisensäureäther mit Kaliumcyanat bei Gegenwart von absolutem Alkohol behandelt, so ist der Körper das einzige Product der Reaction. Er bildet sich ferner bei der Einwirkung von Urethan auf Chlorameisensäureäther in geschlossenen Röhren bei 115—120° während 20 Stunden. Die Verbindung spaltet sich bei der Behandlung mit Ammoniak in Alkohol und in Biuret:



Sie verhält sich wie ein Imid und giebt ein in Würfeln krystallisirendes Silbersalz $C_6H_{10}NO_4Ag$, welches sich langsam bei 100° schwarz färbt. Das Carboxäthylurethan verhält sich zum Allophansäureäther und zum Biuret so wie das Aethylcarbonat zum Urethan und zum Harnstoff.

F. Mylius.

**Einwirkung der Alkylchloride auf Ammoniak und methy-
lirte Ammoniake** von Camille Vincent und Chappuis (*Compt. rend.* 102, 436—438). Wenn man eine Mischung gleicher Volumina Methylchlorid- und Ammoniakgas 24 Stunden einem Druck von 25 Atmosphären aussetzt, so entsteht neben Salmiak salzsaures Mono- und Trimethylamin (während eine alkoholische Lösung beider Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur neben Salmiak Tetramethylammoniumchlorid giebt). Unter analogen Bedingungen bildete sich aus Monomethylamin und Chlormethyl: salzsaures Monomethylamin und Tetramethylammoniumchlorid, aus Dimethylamin und Chlormethyl: salz-

saures Dimethylamin und Tetramethylammoniumchlorid und aus Trimethylamin und Chlormethyl: Tetramethylammoniumchlorid. Dagegen wirkt Aethylchlorid auf Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur auch nicht nach Zusatz von etwas Alkohol bei 50 Atmosphären und ebenfalls auch nicht bei 175° unter 70 Atmosphären Druck ein, ebenso wenig reagirt Aethylchlorid auf Trimethylamin bei 50 Atmosphären und Normalpropylchlorid übt auf alkoholisches Ammoniak selbst nach wochenlangem Stehen eine kaum merkliche Einwirkung.

Gabriel.

Untersuchungen über die Fettkörper von Ch. Dubois und L. Padé (*Bull. soc. chim.* 45, 161—164). Cacaobutter. Butter von Cacoasorten verschieden Ursprungs zeigte zwischen 31.8° und 32.4° schwankende Schmelzpunkte, während die Erstarrungstemperaturen zwischen 28.4° und 29.8° lagen. 100 Gewichtstheile Butter gaben 94.47—95.97 Gewichtstheile Fettsäuren, welche bei 48.2°—50° erstarrten. Bestimmt man den Schmelzpunkt der Butter kurz nach der Erstarrung, so erhält man eine zu niedrige Temperatur, weil ein Theil des Fettes im Zustande der Uberschmelzung zu verharren scheint. Erst nach drei Tagen ist der normale Schmelzpunkt wieder zu beobachten. — Verf. haben auch die Löslichkeit der verschiedenen Cacaobutter in absolutem Alkohol bestimmt.

Schertel.

Prioritätsanspruch auf die Darstellung des Methylendiäthyläthers von W. H. Greene (*Bull. soc. chim.* 45, 164). Verf. giebt an, dass die von L. Henry (*diese Berichte* VIII, 535) dargestellte Verbindung den Siedepunkt 89° statt 82° und das specifische Gewicht 0.851 des von ihm zuerst dargestellten Methylendiäthyläthers besitze.

Schertel.

Ueber das Anreichern des Steinkohlengases mit Hilfe gewisser Kohlenwasserstoffe von George E. Davis (*Journ. Soc. of chem. Ind.* 5, 2—7). Verf. sucht zu begründen, dass es für die Leuchtgaserzeugung vortheilhafter sei, den gewonnenen Theer nach der Abscheidung von Pech, Naphtalin und Anthracen zu vergasen und dem Leuchtgase beizumengen, als durch einen Zusatz von Cannelkohle zur Steinkohle die Leuchtkraft des Gases zu erhöhen.

Schertel.

Bemerkungen über russisches Terpentin und die Oxydation desselben durch atmosphärische Luft von C. F. Kingzett (*Journ. Soc. of chem. Ind.* 5, 7—10). Es werden die Zahlenwerthe einer grossen Anzahl Versuche gegeben, durch welche das optische Drehungsvermögen verschiedener russischer Terpentinarten des Handels, die Menge des von denselben absorbirten Sauerstoffes und des dabei erzeugten Wasserstoffsperoxydes bestimmt worden sind. • Schertel.

Bildung von einatomigen Alkoholen aus Terpentinöl von G. Bouchardat und J. Lafont (*Compt. rend.* 102, 433—435). Die aus Terpentinöl dargestellten Acetate $C_{10}H_{16}(C_2H_4O_2)$ (vergl. *diese Berichte* XIX, Ref., Heft 5) gehen durch 10 stündige Digestion mit 1 Theil Kali und 5—6 Theilen Alkohol bei 100° in die entsprechenden Alkohole $C_{10}H_{16}O$ über und zwar entsteht 1) aus dem Terpilenacetat (Sdp. $110\text{--}116^\circ$ im Vacuum) actives Terpilenol, welches in vacuo bei $99\text{--}105^\circ$ und unter gewöhnlichem Druck bei $218\text{--}223^\circ$ destillirt, zähflüssig ist, pfefferartig riecht, die Dichte 0.961 und das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -64.3^\circ$ zeigt und mit Salzsäure das Chlorhydrat $C_{10}H_{16}2HCl$ bildet; 2) aus dem Acetat vom Siedepunkt $95\text{--}105^\circ$ (in vacuo) erhielt man eine in vacuo bei $99\text{--}102^\circ$ siedende, in 0.1 m dicker Schicht $-17^\circ 24'$ drehende Flüssigkeit; aus ihr scheidet sich linksdrehendes Camphenol (Borneol) (Schmp. 193° , $[\alpha]_D = -26.6^\circ$) ab, während aus der Mutterlauge rechtsdrehendes Camphenol ($[\alpha]_D = +13.9^\circ$) isolirbar ist; 3) aus dem Acetat vom Siedepunkt $105\text{--}110^\circ$ entsteht ein Gemisch von Terpinol und Camphenol; letzteres liefert eine stark linksdrehende Modification ($[\alpha]_D = -43.6^\circ$). Alle diese Camphenole gehen bei Behandlung mit Salpetersäure in linksdrehenden Campher über, welcher nach entgegengesetzter Richtung und stärker dreht als Laurineencampher.

Gabriel.

Ueber einige Derivate des Erythrits und die Formine der mehrbasischen Alkohole von M. A. Henninger (*Ann. chim. phys.* VII, 209—233). Die Abhandlung stellt eine ausführliche Publication der Arbeit über die Einwirkung der Ameisensäure auf mehratomige Alkohole dar; die Einzelheiten dieser Arbeit sind zum Theil schon publicirt worden. (Vergl. *diese Berichte* V, 1059, VI, 70, VII, 263, XVI, 2502, XVII, 107 Ref.) Das Erythrol, $C_4H_8O_2 = C_4H_6(OH)_2$, das Crotonylglycol, dessen Formylverbindung bei der Destillation der Formylverbindungen des Erythrits entsteht, ist eine farblose leicht viscose Flüssigkeit vom Siedepunkt 196.5 (760 mm) und dem specifischen Gewicht 1.0616 bei 0° ; es addirt Brom und Chlor, bildet eine Diacetylverbindung vom Siedepunkt $202\text{--}203^\circ$, sowie Formylverbindungen. Das neben der Formylverbindung des Erythrols auftretende und mit dem Crotonaldehyd isomere Dihydrofurfuran, C_4H_6O , vom Siedepunkt 67° und der Dichte 0.966 bei 15° liefert mit Brom ein Dibromid, $C_4H_6OBr_2$, vom Siedepunkt 95° (20 mm) und dem Schmelzpunkt 12° und mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in theoretischer Menge das secundäre Jodbutyl von Luynes. Durch Phosphorpentachlorid wird es in Furfuran übergeführt. $C_4H_6O + PCl_5 = 2HCl + PCl_3 + C_4H_4O$. Das Furfuran ist identisch mit dem Tetraphenol von Lämprecht; es siedet bei $31.4\text{--}31.6^\circ$ unter einem Druck von 756 mm; sein specifisches Gewicht ist 0.9644 bei 0° ;

Dibromfurfuran, $C_4H_2OBr_2$, schmilzt bei 5° und siedet bei $64-66^\circ$ (30 mm). Für das Furfuran wird eine Formel aufgestellt, welche der des Thiophens analog ist. Erythran, $C_4H_8O_3$, das erste Anhydrid des Erythrits, entsteht ausser bei der Zersetzung der Formylverbindungen des letzteren durch die Hitze auch in kleiner Menge bei der Einwirkung von Salzsäure auf Erythrit; es siedet bei $154-155^\circ$ (18 mm) und geht beim 12 stündigen Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf $100-112^\circ$ in das Dichlorhydrin des Erythrits über. Wird dies letztere mit Soda zusammengebracht, so entsteht das zweite Anhydrid, $C_4H_6O_2$, welches man auch bei der Bereitung des Diäthylerythrits erhält; schöne orthorhombische Lamellen vom Schmelzpunkt 175° , aus Alkohol und aus Aether krystallisirbar. Monochlorhydrin des Erythrits, schmilzt bei $65-66^\circ$, Dichlorhydrin bei 126.5° (de Luynes giebt an 145°) und siedet bei 152° (30 mm). Tetrachlorhydrin, $C_4H_6Cl_4$, aus Crotonylen und Chlor bildet lange stark riechende Prismen vom Schmelzpunkt $72.5-73^\circ$. Diäthylerythrit, $C_4H_8(OH)_2(OC_2H_5)_2$, aus Erythritdichlorhydrin und Natriumalkoholat schmilzt bei 13.5° und siedet bei 144° (22 mm). F. Mylius.

Ueber die Spaltung der durch Ausgleich optisch inactiven Körper von E. Bichat (*Compt. rend.* 102, 428-431). Verfasser hat die Behauptung Pasteur's, dass die Spaltung des traubensauren Natriumammoniums in rechts- und linksweinsaures Salz vielleicht durch organischen atmosphärischen Staub veranlasst sei, experimentell geprüft und gefunden, dass diese Spaltung bei gewöhnlicher Temperatur in der That nicht eintritt, wenn man den atmosphärischen Staub fernhält; die Stäubchen, welche die Spaltung bewirken, sind jedoch seinen Versuchen zufolge höchst wahrscheinlich nicht organischer Natur.

Gabriel.

Ueber das traubensaure Natron und die Ursachen, welche die Spaltung gewisser traubensaurer Salze bestimmen von G. Wyruboff (*Bull. soc. chim.* 45, 52-61). Gegenüber dem Ausspruche Pasteur's, dass die Spaltung traubensaurer Salze in Salze der rechtsdrehenden und der linksdrehenden Weinsäure durch Pilzkeime verursacht werde, stellt Verfasser die Ansicht auf, dass die Spaltung durch das Verhältniss der Löslichkeit des traubensauren Salzes zur Löslichkeit der weinsauren Salze bei der jeweiligen Krystallisationstemperatur bedingt werde, und begründet diesen Satz durch das Verhalten der verschiedenen traubensauren Salze von der Formel $C_4H_4O_6NaM$. ($M = NH_4, K, Rb, Tl$). Als die Lösung, welche 1 Molekül traubensaures Kali auf $\frac{1}{2}$ Molekül traubensauren Natrons enthält, in der Wärme weit eingedampft und dann in einer bedeckten Krystallenschale auf 0° abgekühlt wurde, erhielt man anderen Tages eine reichliche Menge schlecht ausgebildeter Krystalle. Von diesen wurden

einige aufbewahrt, der Rest mit wenig Wasser gelöst, wieder auf 0° abgekühlt und nach einigen Stunden die aufbewahrten Krystalle in die Lösung geworfen. Es entstanden nun über Nacht centimetergrosse, prachtvolle, rhombische Krystalle eines neuen traubensauren Salzes, $C_4H_4O_6NaK \cdot 3H_2O$, die sich bei gewöhnlicher Temperatur in der Mutterlauge nicht lösen. Dasselbe bildet leicht übersättigte Lösungen, aus welchen bei + 4° oder + 5° C. beliebig das traubensaure Doppelsalz oder Seignettesalz oder selbst beide zugleich erhalten werden können, je nachdem man einen Krystall des einen oder anderen Salzes oder von beiden in die Lösung wirft. Zwischen 0 und + 3° wird ein in die Lösung geworfener kleiner Krystall von Seignettesalz rasch gelöst, während ein kleiner Krystall des traubensauren Natriumkaliumsalzes mit $3H_2O$ eine reichliche Krystallisation hervorruft.

Schertel.

Die Löslichkeit des Salicins von D. B. Dott (*Pharm. Journ.* III, 621—622).

0°	Ein Theil Salicin ist löslich in 34.74 Theilen Wasser.
6°	» » » » » » 31.76 » »
11°	» » » » » » 29.40 » »
15°	» » » » » » 28.10 » »
29°	» » » » » » 21.00 » »
48°	» » » » » » 11.50 » »
56°	» » » » » » 9.01 » »
59°	» » » » » » 7.66 » »
65.5°	» » » » » » 6.90 » »
75°	» » » » » » 3.82 » »
82.5°	» » » » » » 2.12 » »
88°	» » » » » » 1.31 » »
90°	» » » » » » 1.25 » »
95°	» » » » » » 1.17 » »
102°	» » » » » » 0.68 » »

F. Mylius

Ueber Terephthalaldehyd von Wilhelm Loew (*Ann.* 231, 361—384 [vgl. *diese Berichte* XVIII, 2072 u. 948]). 1. Darstellung des Terephthalaldehyds. 50 g *p*-Xylol werden in einer Retorte auf 140° erwärmt, allmählich 150 g trocknes Brom in Dampfform zugeführt und die nach dem Erkalten entstandene Krystallmasse abgepresst (Schmp. 135—138°); (bei Anwendung unreiner Materialien schmilzt das Rohproduct niedriger und muss zur Reinigung mit Aether behandelt werden; aus letzterem lässt sich das Tribromid, $CHBr_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Br$ (Schmp. 106°), isoliren, welches, mit Wasser gekocht, *p*-Oxymethylbenzaldehyd liefert). *p*-Xylylenbromid, $C_6H_4(CH_2Br)_2$,

schmilzt bei 143.5° , löst sich leicht in Aether, schwer in Chloroform; wird es mit 1 Theil Bleinitrat in 20 Theilen Wasser bis zum Aufhören der Stickstoffperoxydentwicklung gekocht, darauf das gelöste Bleibromid mit Natriumsulfat gefällt und die Lösung heiss filtrirt, so erstarrt sie beim Erkalten zu einem Krystallbrei von Terephtalaldehyd, den man mit Sodalösung von der beigemischten Terephtal- und Terephtalaldehydsäure befreit; er schmilzt bei 116° und seine Phenylhydrazinverbindung bei 230° . — II. Zur Nitrirung des Terephtalaldehyds wird eine 105° warme Lösung in concentrirter Schwefelsäure mit der gleichen Menge Kaliumnitrat in derselben Säure versetzt, 10—15 Minuten auf 110 — 115° erhalten, nach dem Erkalten in Wasser gegossen und die Lösung mit Aether ausgezogen: letzterer nimmt Nitroterephtalaldehyd, $C_6H_3(COH)_2NO_2$, auf, welcher in Säulen resp. Rhomboëdern krystallisirt, sich leicht in Alkohol, schwerer in Aether und heissem Wasser löst, bei 86° schmilzt, sublimirt, und, da er die Nitrogruppe in *o*-Stellung enthält, mit Aceton und Natronlauge (am besten bei 50 — 60°) die Indigoreaction (Baeyer, *diese Berichte* XV, 2856) giebt. — III. Zur Oxydation des Terephtalaldehyds wird eine wässrige Lösung von 4 Theilen des Aldehyds mit einer Lösung von 3 Theilen Kaliumbichromat (und Schwefelsäure) einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, die entstandene Krystallmasse mit Soda ausgezogen, wobei neben Terephtalaldehydsäure, $C_6H_4(COH)(COOH)$, Terephtalsäure in Lösung geht, welche letztere beim Extrahiren der ausgeschiedenen trocknen Säuren mit Chloroform ungelöst bleibt; erstere Säure krystallisirt in Nadeln, löst sich nicht leicht in Aether, Chloroform, schwer in heissem Wasser, und ist sublimirbar; ihr Schmelzpunkt (246°) variirt leicht beträchtlich; die Säure condensirt sich mit Dimethylanilin und Chlorzink zu leukomalachitgrün-carbonsaurem Zink (kugeligen bis prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 147°) und giebt eine bei 226° schmelzende Phenylhydrazinverbindung; der Aethyläther (Spiesse) reducirt ammoniakalische Silberlösung viel leichter als die Säure selber. Nitroterephtalaldehydsäure, $C_6H_3(COH)(NO_2)(CO_2H)$ [= 1:2:4] (Schmp. 160°), entsteht, wenn man 4 Theile Aldehydsäure in 12 Theilen Schwefelsäure löst, auf 105° erwärmt, mit 3 Theilen Kaliumnitrat (in Schwefelsäure) versetzt, die Mischung auf 110° erhält, nach dem Erkalten langsam in 150 Theile Wasser giesst, die filtrirte Lösung mit Aether auszieht, den Verdunstungsrückstand mit Wasser, bis es sich nicht mehr gelb färbt, auszieht und aus Wasser umkrystallisirt [in der Mutterlauge ist die bei 184° schmelzende isomere Säure, $(COH:NO_2:CO_2H = 1:3:4)$, enthalten]. Bezüglich der Eigenschaften der Säure vgl. *diese Berichte* XVIII, 948. Durch 10stündiges Erhitzen auf 160° entsteht aus 1 Theil Terephtalaldehydsäureäther mit 1 Theil Natriumacetat und 2 Theilen Essigsäureanhydrid der

saure Aether der *p*-Zimmtcarbonsäure, $C_6H_4(COOH)(CH:CH.COOH)$. Bezüglich der Eigenschaften dieser Säure und des aus ihr erhältlichen Dibromids, der Nitrozimmtcarbonsäure, und des Dibromids der letzteren vgl. *diese Berichte* l. c. — IV. Durch Einwirkung concentrirter Natronlauge wird Terephtalaldehyd in Terephtalsäure, *p*-Oxymethylbenzoësäure, $C_6H_4(CO_2H)(CH_2OH)$, vom Schmelzpunkt 181° (identisch mit der *p*-Oxymethylphenylameisensäure von Kekulé und Dittmar, *Ann.* 162, 342) und *p*-Xylylenalkohol verwandelt. — V. *p*-Aldehydzimmtsäure, $C_6H_4(CH:CH.CO_2H)(COH)$, entsteht, wenn man 2 Theile Terephtalaldehyd, 2 Theile Natriumacetat und 3 Theile Essigsäureanhydrid einige Stunden auf $150-160^\circ$ erhitzt, die Reaktionsmasse mit heisser Sodalösung extrahirt, die Lösung mit Säure fällt und mit Chloroform auszieht. Die neue Säure ist schwer in Aether, heissem Wasser und Chloroform, leicht in Eisessig löslich, stellt flache, bei 247° schmelzende Nadeln dar und ist sublimirbar; sie bewirkt viel schwieriger als ihr Aether (krystallinische Masse) Silberreduction, bildet ein Dibromid, $C_{10}H_6O_3Br_2$, in schönen, bei 176° unter Zersetzung schmelzenden Prismen (leicht in Aether, Chloroform und Alkohol, nicht in Wasser löslich), und eine Nitroaldehydzimmtsäure, $(C_6H_3)(COH)(NO_2)(C_3H_3O_2)$ [4:2:1], welche sich sehr wenig in Aether, Chloroform, sehr leicht in heissem Wasser, Aceton und Eisessig löst, bei 194° schmelzende Prismen darstellt, ein Silbersalz, $C_{10}H_6O_5NaAg + H_2O$, liefert, nicht die Indigoreaction giebt und einen bei 80° schmelzenden Aethyläther bildet. — VI. *p*-Phenylendiacrylsäure, $C_6H_4(CHCHCOOH)_2$, wird als saurer Aether vom Schmelzpunkt 200° erhalten durch mehrstündige Digestion von 1 Theil Aldehydzimmtsäureäther mit 1 Theil Natriumacetat und 2 Theilen Essigsäureanhydrid bei 160° ; die freie Säure schmilzt noch nicht bei 310° , ist nahezu unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln und liefert mit Brom ein Tetrabromid in Form kleiner, regelmässiger Spitzen. — VII. Condensationsproducte des Terephtalaldehyds. 1. Fügt man zu 1 Theil Aldehyd in 10 Theilen Aceton und dem gleichen Volum Wasser verdünnte Natronlauge, bis die Flüssigkeit deutlich und mindestens 5 Minuten lang alkalisch bleibt, so färbt sie sich zunächst schwach gelb und enthält in diesem Stadium *p*-Phenylendimilchsäuremethylketon, $C_6H_4(CHOH.CH_2COCH_3)_2$, (eine mit Aether extrahirbare, halbfeste Masse); bald darnach fällt *p*-Phenylendiacrylmethylketon, $C_6H_4(CH.CH.COCH_3)_2$, pulverförmig aus, welches fast nicht in Wasser, Alkohol und Aether, leicht in Chloroform und Aceton löslich ist und verfilzte, bei 156° schmelzende Nadeln bildet. 2. Terephtalaldehyd und Dimethylanilin, in Alkohol mit Chlorziuk 10 Stunden digerirt, geben Leukomalachitgrünaldehyd, $C_{24}H_{26}N_2O$, welcher bei 143° unter Röthung schmilzt, eine

bei 225° schmelzende Phenylhydrazinverbindung giebt, sich in Alkohol sehr schwer, leichter in Benzol, sehr leicht in Chloroform löst, in Nadeln krystallisirt und ein leicht zersetzliches Platinsalz liefert. — Das Schlusswort enthält Betrachtungen über das Verhalten des Terephthalaldehyds resp. seiner Derivate.

Gabriel.

Einwirkung der Schwefelsäure auf β -Monochlornaphtalin von K. Arnell (*Bull. soc. chim.* 45, 184). Das β -Chlornaphtalin wird von concentrirter Schwefelsäure nur nach Zusatz von rauchender Säure angegriffen. Das Reactionsproduct liefert ein schwer und ein leicht lösliches Bleisalz. Die Säure des ersteren bildet ein in kleinen Tafeln krystallisirendes Kalisalz, $C_{10}H_6ClSO_3K$ (bei 180° getrocknet), welches mit Fünffachchlorphosphor das bei 108.5—109.5° schmelzende Chlorid, $C_{10}H_6ClSO_2Cl$, liefert, das aus Benzol in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt. Aus dem Sulfochlorid erhält man durch erneute Einwirkung von Fünffachchlorphosphor das bei 135° schmelzende ϵ -Dichlornaphtalin. Die Säure des löslicheren Bleisalzes giebt ein in rhombischen Schuppen krystallisirendes Kalisalz und ein in perlmutterglänzenden Schüppchen auftretendes Barytsalz, $(C_{10}H_6ClSO_3)_2Ba + 4H_2O$. Das Sulfochlorid krystallisirt in langen, bei 129° schmelzenden Nadeln, und das daraus gewonnene Dichlornaphtalin besitzt den Schmelzpunkt 61.5°.

Schertel.

Ueber die α -Oxazonaphtalin- α -sulfonsäure von J. E. Allen (*Bull. soc. chim.* 45, 184). Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf α -Nitronaphtalin- α -sulfonsäure oder durch Einwirkung von Zinkstaub auf das Kalisalz derselben erhält man oxazonaphtalinsulfonsaures Kali. Die freie Säure krystallisirt in kleinen Nadeln, welche sich leicht mit braunrother Farbe lösen. Folgende Salze wurden untersucht: $(C_{10}H_6SO_3N)_2O \cdot K_2 + H_2O$, rhombische Tafeln, welche das Krystallwasser erst bei 170—180° verlieren. — $(C_{10}H_6SO_3N)_2 \cdot O \cdot Na_2 + 2H_2O$, leicht lösliche Tafeln, welche bei 100° noch $\frac{1}{2}H_2O$ zurückhalten. — $(C_{10}H_6SO_3N)_2 \cdot O \cdot Ba + H_2O$, schwer lösliches, krystallisches Pulver. — $(C_{10}H_6SO_3N)_2 \cdot O \cdot Ca + 2H_2O$, kleine Schuppen. — $(C_{10}H_6SO_3N)_2 \cdot O \cdot Pb + 2H_2O$, schwer lösliche, mikroskopische Tafeln.

Schertel.

Einwirkung des Benzaldehyds auf Hydrazobenzol von P. T. Cleve (*Bull. soc. chim.* 45, 188). Erhitzt man Hydrazobenzol mit Benzaldehyd unter Anwendung eines Rückflusskühlers, so entsteht Azobenzol. Fügt man Chlorzink zur Mischung, so entsteht eine lebhaftere Reaction, deren hauptsächlichstes Product das von Schiff (*diese Berichte* XI, 832) beschriebene Benzilidenbenzidin ist.

Schertel.

Beobachtungen über die Natur und die Eigenschaften der Alkaloide von Oechsner de Coninck (*Bull. soc. chim.* 45, 131 bis 141 [siehe *diese Berichte* XIX, Ref. 104]). Eine grosse Anzahl von

Alkaloïden wurde auf die Neigung ihrer Platin- und Golddoppelsalze untersucht, beim Erwärmen mit Wasser in modifizierte Doppelsalze überzugehen oder Zersetzung zu erleiden. Diese Neigung beherrscht die Gold- und Platinsalze nicht in gleicher Weise; bald ist das eine, bald das andere derselben mehr unterworfen. Auch viele Basen der aromatischen Reihe, so Anilin und seine Substitutionsproducte, Naphtylanilin, Xylylanilin, Diazobenzol, *o*-Toluidin und Cumidin bilden unbeständige Doppelsalze, während die Chloroplatinate von Methylamin, Aethylamin und Paratoluidin durch kochendes Wasser nicht verändert werden. Verfasser glaubt, dass sich auf das erwähnte verschiedene Verhalten eine Classification der Alkaloïde begründen lasse.

Scherer.

Physiologische Chemie.

Chemische und mikroskopische Studien über die Wirkung der Salicylsäure auf Fermente von A. B. Griffiths (*Chem. News* 53, 28—29). Die Versuche des Verfassers leiten ihn zu folgenden Schlüssen: 1. Salicylsäurelösung hat keine Einwirkung auf die lebende *Torula* (*cerevisiae*), aber löst sie im toten Zustande; es greift also nach dem Tode eine Veränderung der Zellwand Platz. 2. Salicylsäurelösung zerstört Krankheitsfermente (*disease ferments*), indem sie auf die Zellwand einwirkt; ihre Cellulose ist daher wahrscheinlich verschieden von derjenigen der *Torula*. 3. Die Salicylsäurelösung verhindert die hydratische Wirkung der verschiedenen löslichen Fermente. 4. Eine Lösung von Natriumphosphat und Kaliumnitrat belebt wieder erschöpfte Hefe und vermehrt den Gehalt an Alkohol in Zuckerlösungen. 5. Salicylsäure ist als antiseptisches Mittel von grossem Werthe, weil sie direct auf die Krankheitsfermente im Bier wirkt und nicht auf das eigentliche Alkoholferment. 6. Salicylsäure wirkt nicht giftig in Mengen, welche weit hinausgehen über den Gehalt der in der Abhandlung erwähnten Lösungen.

E. Mylius.

Ueber die Bestimmung des Stickstoffs im menschlichen Harn von E. Pflüger und K. Bohland (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 36, 102—165). Verfasser verglichen die Resultate der Titrirung des Harns mittels Mercurinitrat mit den nach Kjeldahl's Methode (*diese*

Berichte XVI, 2774; XVIII, 297, 462) erhaltenen. Bei Ausführung der letzteren wurde das gebildete Ammoniak in einer mit $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure beschickten Vorlage aufgefangen und die nicht gesättigte Säure nach der Empfehlung von Kjeldahl mittels Natriumhyposulfit (nahezu $\frac{1}{10}$ normal), Kaliumjodid (20 pCt.) und Kaliumjodat (4 pCt.) titirt, ($3\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{KJ} + \text{KJO}_3 = 3\text{J}_2 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$). Die durch das abgeschiedene Jod gefärbte Flüssigkeit wurde mit der Natriumhyposulfitlösung bis zur Entfärbung titirt. In verdünnten Lösungen verzögert sich die Jodabscheidung; die mit Hyposulfit entfärbte Lösung färbt sich beim Stehen von neuem, und es ist daher hier gerathen, von Zeit zu Zeit neue Hyposulfitlösung zuzufügen und die Titirung erst nach 24 Stunden abzuschliessen. Die Titirung muss in säurefreier Luft vorgenommen werden. Eine wesentliche Fehlerquelle kann in dem Ammoniakgehalt der verwendeten Schwefelsäure liegen; derselbe ist eventuell durch blinde Versuche festzustellen und danach die erhaltenen Resultate zu corrigiren. Etwaige Verunreinigung mit Salpetersäure ist durch Auskochen der Schwefelsäure zu beseitigen. Während nun aus Harnstoff und aus Ammoniumoxalat durch halbstündiges Kochen mit rauchender Schwefelsäure die theoretische Menge Stickstoff erhalten wird, so wird ein möglichst genaues Resultat für den Harn nur erhalten, wenn 5 ccm mit 40 ccm rauchender Schwefelsäure 10--12 Stunden gekocht werden; ein nahezu richtiger Werth resultirt allerdings schon bei einstündigem Kochen, wenn man eine starke Flamme benutzt. Es ist gut, eine Schutzvorrichtung gegen Verluste durch allzuheftiges Sieden anzubringen. Bei Anwendung unvermischter rauchender Schwefelsäure wurden bessere Resultate erhalten als bei Mischung derselben mit englischer. Zusatz von Kaliumpermanganat nach Kjeldahl zeigte sich von keinem erheblichen Vortheil. Wurde der Harn vor der Analyse eingedampft (mit Schwefelsäure), so wurden niedrigere Werthe erhalten, als wenn derselbe direct mit der Schwefelsäure gekocht wurde. — Die Titirung mittels Mercurinitrat muss nach Pflüger's Vorschriften¹⁾ ausgeführt werden. Die Harnbarytmischung wird mit einer gemessenen Menge verdünnter Salpetersäure²⁾ schwach angesäuert, Baryumcarbonat im Ueberschuss eingetragen, der so neutralisirten Mischung die durch Titirung nach Habel-Fern-

¹⁾ Arch. f. d. ges. Physiol. 21, 248; 23, 127.

²⁾ Bei Anwendung von Essigsäure statt der Salpetersäure erhält man zu hohe Werthe. Bohland hat nun zufällig Essigsäure angewandt, als er seine vergleichenden Bestimmungen über den Stickstoffgehalt im Menschenharn bei gemischter Kost machte (*diese Berichte* XVIII, 461); daraus erklären Verfasser den Widerspruch zwischen den dort referirten Befunden und ihren neueren Bestimmungen.

holz genau ermittelte Menge Silbernitrat zugefügt (da Ueberschuss der Silberlösung eine Verminderung des Mercurinitratverbrauchs bewirken würde) und von dem filtrirten Gemisch je eine 10 ccm Harn entsprechende Menge in Arbeit genommen. Nach einem Probeversuch mit Bicarbonat wird die Titirung in der Weise vorgenommen, dass die Hauptmenge der Mercurinitratlösung¹⁾ möglichst schnell auf einmal zugefügt, gemischt, die zur Abstumpfung der sauren Reaction nöthige bekannte Menge Normalsodalösung²⁾ ebenfalls möglichst schnell zugegeben und dann durch Zusatz der noch erforderlichen Menge Quecksilberlösung die Titirung zu Ende geführt wird. Das »Intervall« zwischen der anfänglich zugefügten Hauptmenge und der Gesamtmenge der Quecksilberlösung soll nicht weniger und nicht mehr als 0.3 ccm auf je 20 ccm der Gesamtmenge betragen. Stets muss ein Minimum- und ein Maximumwerth festgestellt und derjenige Werth als der richtige angesehen werden, welcher bei richtigem Intervall sich am meisten dem Maximumwerth annähert. — Im Mittel von 46 in dieser Weise ausgeführten Bestimmungen, welche den Harn von 9 verschiedenen gesunden Erwachsenen betrafen, wurde der Stickstoffgehalt vermittelst Mercurinitrat³⁾ um — 0.2 pCt. niedriger bestimmt als vermittelst Schwefelsäure, eine geringfügige Differenz, auf welche Verfasser keinen Werth legen. (Die Differenzen schwankten von — 3,3 bis + 2.5 pCt.) Herter.

Ueber die Grösse des Eiweissumsatzes bei dem Menschen von E. Pflüger und K. Bohland (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 36, 165—168). Verfasser benutzten die im vorhergehenden Referat besprochenen Bestimmungen des Stickstoffs im Harn zur Berechnung des Eiweissumsatzes unter der nur annähernd richtigen Voraussetzung, dass aller Stickstoff des Harns aus Eiweiss stammt. Die (erwachsenen) Versuchspersonen schieden im Mittel aller Bestimmungen in 24 Stunden 1579.9 ccm Harn aus mit 12.672 g Stickstoff, entsprechend 81.7 g Eiweiss (= 1.249 g pro kg Körpergewicht). Die drei jüngsten, welche sich zugleich gut nährten, zersetzten im Mittel 1.575, 1.404 resp. 1.361 g, während vier andere, welche bereits die Höhe des Lebens überschritten hatten und sich zum Theil unzureichend ernährten, 1.225, 1.133, 1.024 resp. 0.915 g Eiweiss zersetzten. Herter.

¹⁾ Aus reinem Quecksilber (erhalten nach Brühl, *diese Berichte* XII, 204), dargestellt nach Pflüger (l. c.); das spec. Gewicht soll 1.1 bei 20° C. betragen (uncorrigirt für Wägung in Luft 1.101).

²⁾ Verfasser geben eine Tabelle, in welcher die den verschiedenen Mengen Quecksilberlösung entsprechenden Mengen Sodalösung angeführt sind.

³⁾ Unter der (nicht ganz zutreffenden) Annahme berechnet, dass im Harn nur Harnstoff durch Mercurinitrat gefällt wird.

Die Ausscheidung des Zuckers im Harn nach Genuss von Kohlehydraten bei Diabetes mellitus von Worm-Müller (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 36, 172—208). Verfasser hat früher (*diese Berichte* XVIII, 122) an Gesunden das Verhalten verschiedener eingeführter Kohlehydrate studirt; die vorliegenden Parallelversuche an Diabetikern der leichteren Form zeigen erhebliche Unterschiede gegenüber der Norm. Die Patienten, deren Harn durch strenge Diät zuckerfrei geworden war, nahmen die betreffenden Kohlehydrate Morgens nüchtern. Der so zugeführte Traubenzucker ging wie bei Gesunden zum Theil in den Harn über; die transitorische Glykosurie war nicht immer stärker als normal und fand im Laufe weniger Stunden ihr Ende. In den Versuchen mit Honig, in welchen bis 84 g Lävulose neben Traubenzucker eingeführt wurden, ging eine verhältnissmässig grosse Menge des letzteren, niemals aber erstere in den Harn über [wie beim Gesunden, in Uebereinstimmung mit E. Külz]¹⁾. Abweichend von der Norm trat dagegen bei den Diabetikern nach Genuss stärkehaltiger Nahrung Glykose im Harn auf, (diese Glykosurie kann, wie Külz gezeigt hat, schon innerhalb einer halben Stunde beginnen und nach Verfasser im Lauf von 1½ Stunden beendet sein), gingen ferner nach Zufuhr von Rohrzucker und Milchzucker nicht diese Zuckerarten, sondern nur Traubenzucker in den Harn über (Bence Jones, Griesinger, Boussingault, Külz). Der Diabetiker unterscheidet sich demnach vom Gesunden nicht nur durch die verringerte Fähigkeit, die Kohlehydrate festzuhalten (in der Leber, unter Umwandlung in Glykogen), sondern auch durch eine excessive abnorme Fermentthätigkeit, deren Ort noch festzustellen ist. In den Harn scheint kein Invertin überzugehen, denn die Harn der Diabetiker invertirten Rohrzucker bei 38° auch binnen 24 Stunden nicht. Herter.

Notizen von O. Loew (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 36, 169—171). I. Verfasser macht darauf aufmerksam, dass bei der Schwefelbestimmung in Proteinstoffen nach Loew's Modification der Piria-Schiff'schen Methode (*diese Berichte* XVII, 50) Verluste vermieden werden, wenn das Verbrennungsgemisch sehr locker in den Platintiegel gefüllt wird (vergl. Hammarsten, *diese Berichte* XIX, 111, Ref.). — II. Gegen Sundberg (*diese Berichte* XIX, 113, Ref.) hält Verfasser seine Ansicht (*diese Berichte* XV, 1583) aufrecht, nach welcher die löslichen Fermente zu den Albuminstoffen gehören; zu Gunsten dieser Ansicht führt er die Versuche C. Lintner's über die Malzdiastase an (*Jahresber. f. Agriculturchem.* 1883, 523). Herter.

¹⁾ Beiträge zur Pathologie und Therapie des Diabetes mellitus. Marburg 1884.

Acetophenon oder Hypnon, ein neues hypnotisches Mittel von S. Simonsin (*Pharm. Journ.* III, 582). Acetophenon erweist sich nach Beobachtungen von Dujardin-Beaumez als ein wirksames Hypnoticum.

F. Mylius.

Kaliumchlorid als Pflanzengift; wesentliche Elemente der Pflanzen von J. M. H. Munro (*Chem. News* 53, 2—3).

F. Mylius.

Analytische Chemie.

Eine neue Methode zur Trennung des Arsens von den alkalischen Erden von L. W. Mc. Cay (*Chem. News* 53, 39—40). Die siedend heisse Lösung, in welcher das Arsen als Arsensäure vorhanden sein muss, wird mit Silbernitrat versetzt und mit so viel Ammoniaklösung, dass kein Niederschlag mehr bemerkbar wird und dass soeben eine alkalische Reaction eintritt. Das Silberarseniat setzt sich sofort zu Boden und wird abfiltrirt; die Bestimmung ist entweder gewichtsanalytisch oder maassanalytisch; im ersteren Falle wird der Niederschlag in Ammoniak gelöst, wenn nöthig filtrirt und nach dem Eindampfen in einer Platinschale gewogen; für die volumetrische Bestimmung löst man den Niederschlag in Salpetersäure und titirt das Silber nach der Methode von Volhard. Ein kleiner Gehalt von Eisen und Thonerde beeinträchtigt nicht die Genauigkeit der Resultate, welche übrigens durch die mitgetheilten Beleganalysen verbürgt scheint.

F. Mylius.

Eine neue Methode zur Fällung und Bestimmung des Mangans, sowie indirect des Eisens, mit Hilfe von Wasserstoff-superoxyd von John James Barlow (*Chem. News* 53, 41—42). Wasserstoffsuperoxyd bewirkt in ammoniakalischen Lösungen des Manganchlorids einen Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat, $2(2\text{NH}_4\text{Cl}, \text{MnCl}_2) + 3\text{H}_2\text{O}_2 = \text{Mn}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 4\text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{HCl} + \text{O}_2$, wobei Sauerstoff entweicht. Auf diese Reaction hat Barlow eine Methode zur Bestimmung des Mangans gegründet. In der Lösung, welche Mangan und Eisen als Chloride enthält (Chrom und Thonerde dürfen nicht zugegen sein), fügt man Salmiak und Ammoniak, erhitzt zum Sieden und fällt mit Wasserstoffsuperoxyd; der Niederschlag wird geglüht und besteht jetzt aus Mn_2O_4 und Fe_2O_3 ; das beim Kochen

mit Salzsäure entwickelte Chlor wird maassanalytisch bestimmt, woraus sich das Manganoxydoxydul berechnet; das Eisenoxyd ergibt sich aus der Differenz. Die Gegenwart von Zink, Nickel und Cobalt übt bei dieser Bestimmung keinen störenden Einfluss; Beleganalysen sind nicht mitgetheilt.

F. Mylius.

Erkennung und Bestimmung von Thallium in Gegenwart von Blei von Emil A. Werner (*Chem. News* 53, 51—52). Wird eine Bleilösung mit Natriumthiosulfat versetzt, so löst sich das anfangs gefällte Bleithiosulfat im Ueberschuss des Fällungsmittels auf; PbS_2O_3 erfordert zur Lösung $10Na_2S_2O_3$. Das Blei wird in dieser Lösung durch die meisten Reagentien nicht angezeigt; auch Jodkalium erzeugt keine Fällung. Bei Gegenwart von Thallium entsteht jedoch durch Jodkalium ein gelber Niederschlag von Thalliumjodid, welcher in bleihaltigen Flüssigkeiten vollkommen unlöslich ist; auf diese Weise kann man 1 Theil Thallium in 650000 Theilen einer Lösung nachweisen, welche 5000 Theile Blei enthält.

F. Mylius.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure von Julius Laubheimer (*Chem. Zeitg.* 10, 1870). Die Auflösung der eisenhaltigen Phosphate werden mit 10—20 ccm Citronenlösung (50procentig) und einem grossen Ueberschuss von concentrirtem Ammoniak, dann mit Magnesiamixtur versetzt; die Ausfällung der Phosphorsäure ist bereits in einer Stunde vollkommen, wenn Anfangs mit einem Glasstabe gerührt wird, bis die Färbung erscheint. Die mitgetheilten Beleganalysen sprechen dafür, dass die so angeführte »Citratmethode« ebenso zuverlässige Werthe giebt wie die Fällung mit molybdänsaurem Ammonium.

F. Mylius.

Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Phosphaten von Bernard Dyer (*Chem. News* 53, 51). Die einzig zuverlässige Methode zur Analyse der Phosphate ist folgende: 2 g des gepulverten Phosphats werden mit Salzsäure digerirt und zur Trockne verdampft; der Rückstand wird in Salzsäure gelöst (Sand u. s. w. bleibt zurück); das auf 100 oder 150 ccm gebrachte Filtrat wird in der Kälte mit Ammoniumacetat im Ueberschuss gefällt; der mit kaltem, dann mit heissem Wasser gewaschene Niederschlag wird gegläht und gewogen. Der Niederschlag enthält Phosphorsäure, Thonerde, Eisenoxyd und gewöhnlich Kalk. Es wird in concentrirter Salzsäure unter Zusatz von Citronensäure gelöst, die Lösung wird mit Ammoniak neutralisirt, mit einem leichten Ueberschuss von Essigsäure versetzt und durch Ammoniumacetat von Kalk befreit, welcher in gewohnter Weise zur Wägung gelangt. Im Filtrat wird die Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt (als Pyrophosphat gewogen) und darauf das Eisen durch Schwefelammonium gefällt und als Eisenoxyd gewogen. Wird die Summe von Phosphorsäure, Kalk und Eisenoxyd

vom Gewicht des »Ammoniumacetatniederschlag« abgezogen, so ergibt sich die Menge der Thonerde. — Salzsäure wird der Salpetersäure als Lösungsmittel wegen der häufig vorhandenen Pyrite vorgezogen, die durch Salzsäure nicht gelöst werden und mit dem Sande zurückbleiben.

F. Mylius.

Bestimmung des Eisens und der Thonerde in Phosphaten von E. W. T. Jones (*Chem. News* 53, 87). Eine detaillirte Vorschrift zur Analyse von Phosphaten wird gegeben, bei welcher die Trennung der Thonerde von Eisen durch Kalilauge geschieht.

F. Mylius.

Eine volumetrische Methode zur Bestimmung der Thonerde von R. W. Atkinson (*Chem. News* 52, 311). Die Methode von Bayer (*Zeitschr. anal. Chem.* 24, 542) wird besprochen, und es wird vorgeschlagen, die erste Titration unter Zusatz von Phenolphthaleïn an Stelle von Lacmus vorzunehmen.

F. Mylius.

Ueber eine Methode, für die Maassanalyse Lösungen genau bestimmten Procentgehaltes herzustellen von E. Pflüger (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 36, 101—102). Um die bekannte Concentration einer Lösung durch Zusatz eines bekannten Wasservolums auf einen niedrigeren Werth zu bringen (vorausgesetzt, dass die Mischung beider Flüssigkeiten keine Condensation veranlasst) benutzt Verfasser Doppelballons (von Franz Müller in Bonn angefertigt), die durch ein Rohr mit einander verbunden sind. Dieses Rohr trägt eine Marke für 1, 2 oder 4 L. Hat man die zu verdünnende Flüssigkeit bis zu dieser Marke eingegossen, so kann man aus einer Burette die berechnete Wassermenge hinzufügen und die Flüssigkeiten in dem mit Glasstöpsel verschlossenen Gefäss bequem mischen. Bei Anwendung dieses Messgefässes ist es nicht nöthig, zur Bereitung von Lösungen bestimmter Concentration eine bestimmte Menge der zu lösenden Substanz abzuwägen; man kann etwas mehr als die für x Liter erforderliche Menge abwägen. Wasser bis zur Marke auffüllen und dann eine zu berechnende Wassermenge zufügen.

Heter.

Ueber die Bestimmung des Stickstoffs durch Verbrennung von George Stillingfleet Johnson und Arnold Eiloart (*Chem. News* 53, 76—77). Bei schwer verbrennlichen Substanzen bestimmen die Verfasser den Stickstoff nach einer Modification von Dumas' Methode, indem sie die Substanz (Steinkohle) zunächst im Schiffchen glühen; nachdem der dabei sich entwickelnde Stickstoff durch Kohlensäure vollkommen in den Absorptionsapparat übergetrieben worden ist, wird aus Kaliumchlorat, welches sich in einem zweiten Schiffchen befindet, eine zur Verbrennung der Substanz ausreichende Menge von Sauerstoff entwickelt, dessen Uebertritt in den Absorptionsapparat man durch

vorgelegtes Kupfer vermeidet; zum Schluss wird nochmals Kohlensäure durch das Rohr geleitet.

F. Mylius

Ueber die Bestimmung salpetriger Verbindungen im Vitriol von Thomas Baylay (*Chem. News* 53, 6—7). Die von Allen (*diese Berichte* XVIII, Ref. 389) angenommene, von Lunge bestrittene Löslichkeit von Stickoxyd in der Säure des Nitrometers wird aufs Neue bestätigt; die Löslichkeit basirt auf dem Gehalt der Säure an Quecksilberoxydul.

F. Mylius.

Controlanalysen und Grenzen der Auffindung bei chemischen Trennungen von Albert B. Presscott (*Chem. News* 53, 78—79 und 88—90). Die beschriebenen Versuche beziehen sich auf die Grenze der Erkennung von Strychnin, Morphin und Arsen in Brod und Fleisch, sowie auf die Löslichkeit von Calciumsulfat, Bleisulfat, Calciumoxalat und Baryumoxalat unter verschiedenen Bedingungen; eine grosse Anzahl von Zahlenbelegen ist beigefügt.

F. Mylius.

Die Bestimmung von Glycerin von William Fox und J. A. Wanklyn (*Chem. News* 53, 15). Die Verfasser bestimmen das Glycerin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und Titration der nach der Gleichung $C_3H_8O_3 + O_6 = C_2H_2O_4 + CO_2 + 3H_2O$ erhaltenen Oxalsäure. Die wässrige Lösung des Glycerins (welche nicht mehr als 0.25 g enthalten soll) wird durch 5 g kaustisches Kali alkalisch gemacht und mit einem Ueberschuss von Permanganat eine halbe Stunde lang gekocht; der Ueberschuss des Permanganats durch schweflige Säure entfernt; in dem mit Essigsäure versetzten Filtrat wird die Oxalsäure an Kalk gebunden und in diesem Niederschlage in bewährter Weise durch Permanganat maassanalytisch bestimmt.

F. Mylius

Analyse der Luft vom Cap Horn von A. Müntz und E. Aubin (*Compt. rend.* 102, 421—423). Die untersuchte Luft enthielt im Mittel 20.864 pCt. Sauerstoff, also nahezu dieselbe Menge, welche Regnault in der Luft von Paris (20.96) fand.

Gabriel.

Bericht über Patente

von Arthur Lehmann.

Apparate. H. W. Fenner, Blackheath, Kent. Destillirblase für Theer und Kohlenwasserstoffe. (E. P. 13630 vom 15. October 1884.) Die Blase hat einen stark nach innen gewölbten Boden, der mit seinem Rande auf einem Kranz von feuerfesten Steinen ruht. Unter dem Boden liegt an einer Seite desselben die Feuerung, deren Gase durch die eigenthümliche Einmauerung der Blase zunächst den Boden und dann die Seitenwände der Blase rund herum bestreichen.

Dr. Armand Müller in New-York. Zerstäubungs-Gradirrahmen für Apparate zum Abdampfen und Destilliren. (D. P. 34686 vom 12. Mai 1885. Kl. 12.) Das Abdampfgefäß, welches wenn nöthig von aussen erhitzt wird, enthält im oberen Theil ein aus einem Lattenwerk von Holz oder einem Metallgeflecht gebildetes Gradirwerk. Mit Hülfe eines Luftcompressors wird Luft in das Abdampfgefäß eingeblasen; der Luftstrom saugt die im Abdampfgefäß enthaltene Flüssigkeit an und bläst dieselbe fein zerstäubt gegen das Gradirwerk. Die sich hierbei mit Dämpfen anreichernde Luft wird durch eine Saugpumpe abgesaugt, während der nicht verdampfte Theil am Gradirwerk herabläuft und von neuem angesaugt und zerstäubt wird. Der Apparat soll zum Abdampfen von Lösungen und zur fractionirten Destillation dienen.

Rudolf Langhaus in Berlin. Neuerung in dem Verfahren von Becquerel und Jablochkoff zur Erzeugung von Elektrizität. (D. P. 34425 vom 12. August 1884. Kl. 21.) Die genannten Physiker haben nach Cazin, les piles electriques, S. 258, bereits Elemente mit Kohlenverbrauch construirt, indem sie den Kohlenstoff durch Nitrate und Chlorate oxydirten. In ähnlicher Weise soll nach dieser Erfindung bei dem Verfahren zur Gewinnung von Metallen durch Behandeln der Oxyde mit Kohlenstoff (oder der Sulfide mit Metallen) die sonst verloren gehende Wärme in Elektrizität umgewandelt werden, indem man aus der zur Zersetzung dienenden Kohle, dem geschmolzenen Metalloxyd und einer in dieses eintauchenden Metallplatte ein Element bildet. Ein hierfür dienender Apparat ist beschrieben.

Metalle. Wassermann & Jaeger in Kalk bei Köln. Verfahren zur Darstellung von Zinnoxid. (D. P. 34653 vom 16. Mai 1885. Kl. 12.) Das Zinnoxid wurde bisher auf trockenem Wege dadurch erhalten, dass man Zinn in einem Flammofen durch die darüber

streichende Flamme oxydirte, das Oxyd abzog, mahlte und siebte oder schlemmte. Hierbei werden Zinndämpfe durch den Schornstein fortgerissen, während andererseits dem Zinnoxid etwas Zinnoxidul und Zinn beigemischt ist, wesshalb es häufig nochmals geglüht und geschlemmt werden muss. Um diesen Uebelständen abzuhelfen, wird nach diesem Verfahren das Zinn in einer Muffel geschmolzen und darüber erhitzte, gepresste Gebläseluft geleitet. Das Zinnoxid wird von der Gebläseluft fortgeblasen und durch ein ansteigendes Rohr in eine Kammer geleitet. In dem Rohre sammeln sich die mitgerissenen Metalltheilchen und fließen in die Muffel zurück. Das Zinnoxid ist direct zur Verwendung geeignet.

Alkalien. Dr. Otto N. Witt in Westend-Charlottenburg. Verfahren zur Darstellung von Salzsäure und Ammoniak aus dem Salmiak des Ammoniaksodaprocesses mittelst Phosphorsäure. (D. P. 34395 vom 22. Mai 1885. Kl. 75.) Wenn man ein Gemisch aus Salmiak und syrupförmiger Phosphorsäure erhitzt, so entweicht Salzsäure und es bildet sich Ammoniumphosphat; dieses giebt bei weiterem Erhitzen sein gesamtes Ammoniak ab unter Hinterlassung glasiger Phosphorsäure, welche in Wasser gelöst wieder mit Salmiak erhitzt werden kann. Der Salmiak wird aus den Endlaugen der Ammoniaksodafabrikation entweder durch Abdampfen zur Trockne und Sublimation oder durch fractionirte Krystallisation abgetrennt und nach dem vorstehenden Verfahren verarbeitet.

Paul Wächter in Flöha (Sachsen). Apparat zur Herstellung von Ammoniumcarbonat mittelst Carbonaten. (D. P. 34393 vom 26. April 1885. Kl. 75.) Der Apparat dient zur Zersetzung von Carbonaten, indem man über dieselben bei Rothgluth Ammoniakdämpfe leitet, wobei sich das dem Carbonat entsprechende Oxyd und kohlen-saures Ammoniak bildet. Indem man das Ammoniak mit Wasserdampf und Luft mischt, wird die Zersetzung beschleunigt und man erhält durch Condensation der Reactionsgase eine wässrige Lösung des Ammoniumcarbonates. Man kann z. B. das Ammoniakwasser der Gasfabriken in Staubform für die Zersetzung benutzen. Der angewandte Apparat besteht aus einem senkrechten Schacht, neben dem unten eine Feuerung liegt, von der Feuerzüge spiralförmig um den Schacht nach oben ziehen. Den Ofen umgiebt ein Röhrensystem mit einzeln abstellbaren Düsen, mittelst welcher das Ammoniak in beliebigen Höhen in den Schacht eingeführt wird. Der Schacht wird von oben mit dem Carbonat gefüllt, das Oxyd wird unten abgezogen; ein doppelter Verschluss oben und unten gestattet eine Füllung und Entleerung des Schachtes ohne Unterbrechung des Processes. Oben zweigt sich von dem Schacht das Ableitungsrohr für das gasförmige Ammoniumcarbonat ab.

Desinfection. Carl Berger in Herdain bei Breslau. Herstellung eines Entfärbungs- und Desinfectionsmittels aus Grude-Koks. (D. P. 34975 vom 23. September 1885. Kl. 89.) Der Grude-Koks wird fein gemahlen, gesiebt, mit 0.4 Theilen *Calcium phosphoricum* innig gemischt und damit in einer rotirenden Trommel so lange erhitzt, bis die Masse zu glühen beginnt. Man lässt den Trommelinhalt an der Luft nachglühen und erkalten und erhält so ein schwarzes, der Thierkohle gleichendes und wie diese zu benutzendes Pulver.

Kunststeine. E. Matthes & Weber in Duisburg. Verfahren zur Herstellung von porösen Körpern aus Cement. (D. P. 34888 vom 27. Mai 1885. Kl. 80.) Nach dem Verfahren sollen poröse Körper hergestellt werden, welche zur Filtration und Diffusion von ätzenden Flüssigkeiten geeignet sind. Zu dem Zwecke wird Cement mit concentrirten Lösungen von Salzen der Alkalien u. s. w., besonders von Chlornatrium und Chlorkalium, und event. auch mit solchen Säuren angemacht, welche mit den Basen des Cements lösliche Verbindungen bilden. Beim Abbinden des Cements entzieht derselbe den hinzugesetzten oder entstandenen Salzlösungen das Wasser, wobei sich die Salze in fester Form fein vertheilt im Cementkörper ausscheiden. Nach dem Trocknen und Auslaugen zeigt der Cementkörper eine gleichmässige Porosität.

Dr. Zernikow in Oderberg i. d. Mark. Verfahren zur Herstellung von Kunstkalkstein und Kunstsandstein unter Anwendung von Aetzkalk und Löschen desselben bei gehinderter Ausdehnung. (D. P. 34862 vom 25. Juli 1885. Kl. 80.) Der Kunstkalkstein wird aus Aetzkalkpulver oder Mischungen desselben mit staubförmigem, gelöschtem Kalk hergestellt, während zur Bereitung von Kunstsandstein ausserdem noch Sand oder andere Kieselerde enthaltenden Pulver zur Anwendung kommen. Die Masse wird in starke Formen eingefüllt, und dann wird innerhalb der Formen das Aetzkalkpulver gelöscht, wobei es sich ausdehnt und die Masse verdichtet. Das Löschen bewirkt man dadurch, dass man kurz vor dem Schliessen der Form schnell Wasser hinzu giebt, oder dadurch, dass man durch die Fugen der Form oder durch kleine Oeffnungen in der Form langsam Wasser oder gespannten Wasserdampf eintreten lässt. Durch fortgesetzte Behandlung mit Wasserdampf wird in der Masse des Kunstsandsteines Calciumsilicat gebildet und die Steinmasse so weiter verdichtet. Die Steine erlangen ihre volle Härte erst an der Luft durch Aufnahme von Kohlensäure.

Brenn- und Leuchtstoffe. F. C. Hills, Chemical Works, Deptford, Kent. Reinigen von Gaswasser. (E. P. 5874 vom 3. April 1884.) Das Verfahren ist eine Verbesserung desjenigen, welches im

E. P. 934/1874 beschrieben ist; es betrifft die Reinigung von Gaswasser, um letzteres dann zur Reinigung von Leuchtgas zu benutzen. Das Gaswasser wird durch einen Vertheilungsapparat oben in einen Scrubber eingeführt, dessen unterer Theil durch Dampfschlangen oder directen Dampf erhitzt wird. Es entwickeln sich in dem Scrubber Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und etwas Ammoniak, welche oben durch ein Rohr entweichen und zur Absorption des Ammoniaks durch Säure oder einen Wasser-Scrubber geführt werden. Der Scrubber enthält entweder Koks, der auf Rosten gelagert ist, oder über einander stehende Trüge. Mittelst der aus dem Scrubber ablaufenden heißen Flüssigkeit kann man das zu behandelnde Gaswasser vorwärmen.

R. de Soldenhoff, Merthyr Tydvil, Glamorganshire. Koks-Ofen. (E. P. 11967 vom 3. September 1884.) Der Haupttheil der Koks-Ofengase wird in Condensatoren und Scrubber geleitet, und dann zum Ofen zurückgeführt, um in Zügen, welche die Verkokungsräume umgeben, zusammen mit erhitzter Luft zu verbrennen. Daneben ist aber eine Einrichtung vorhanden, um einen Theil der Koks-Ofengase direct aus den Verkokungsräumen in die Züge zu leiten.

J. Burgess, Warrington, Lancashire. Kerzen. (E. P. 15338 vom 21. November 1884.) Der zur Herstellung der Kerzen dienende Talg wird parfümirt und zwar besonders mit Lavendelöl. Die geflochtenen Baumwolldochte werden mit einer Lösung von 2 Theilen Borax, 1 Theil Chlorkalium oder (!) chlorsaures Kali, 1 Theil Kalisalpeter und 1 Theil Salmiak in ungefähr 100 Theilen Wasser getränkt.

Bleicherei. Hippolite Vessier und Amédée Wilboux in Paris. Bleichverfahren für Papierstoff und Textilfasern. (D. P. 34704 vom 24. December 1884. Kl. 55.) Dem Chlorkalk werden beim Bleichen bis zu $5\frac{2}{3}$ Theilen Chlornatrium zugesetzt, wodurch die Fasern weniger angegriffen und doch besser gebleicht werden sollen. Die Wirkung wird dadurch erklärt, dass durch das Chlornatrium ein Theil des Chlorkalks in unterchlorigsaures Natron übergeführt wird und dass ein weiterer Ueberschuss von Chlornatrium durch osmotische Wirkung das Eindringen des Bleichmittels in die Faser beschleunigt. Der Verlauf der Reaction soll folgender sein:

$$2\text{CaO}_2\text{Cl}_2 + 4\text{NaCl} = \text{CaO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{NaOCl} + \text{CaCl}_2 + 2\text{NaCl}.$$

Farbstoffe. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung violetter und blauer Farbstoffe der Rosanilingruppe. (D. P. 34463 vom 24. Juli 1884. Kl. 22.) Das Verfahren stützt sich darauf, dass



tertiär alkylirte Amidoderivate des Benzoylchlorids, CO



mit tertiären aromatischen Aminen bei Gegenwart condensirender Agentien salzsaure, substituirte Rosaniline bilden. So erhält man aus dem Chlorid der Methylphenylamidobenzoësäure (diese Berichte XIV, 2180) und Dimethylanilin das salzsaure Pentamethylmonophenylrosanilin, einen blauvioletten Farbstoff. Aus demselben Säurechlorid und Methyl-diphenylamin entsteht das salzsaure Trimethyltriphenylrosanilin, dessen Sulfosäure ein werthvoller Farbstoff ist. Aus dem Chlorid der Dimethylamidobenzoësäure (diese Berichte IX, 400) und Methyl-diphenylamin wird das salzsaure Tetramethyl-diphenylrosanilin bereitet, welches blauviolett färbt. In der praktischen Ausführung des Verfahrens wird nun die Herstellung des Säurechlorids und die Bildung des Farbstoffes zu einer Operation vereinigt, indem man sich der Michler'schen Bildung von Säurechloriden (diese Berichte IX, 401, 1912) aus tertiären Aminen und Chlorkohlenoxyd bedient. Versetzt man demgemäss z. B. 5 kg Methyl-diphenylamin mit 1.25 kg Aluminiumchlorid und leitet 0.6 kg Chlorkohlenoxyd ein, so bildet sich bei mehrtägigem Stehen das bereits genannte salzsaure Trimethyltriphenylrosanilin. Da diese Reaction aber bereits in D. P. 26016, Badische Anilin- und Sodafabrik¹⁾, zur Anwendung kommt, so sind mit Rücksicht darauf aus dem vorliegenden Patent die Farbstoffe ausgeschlossen, welche durch Condensation von Dimethylamidbenzoylchlorid mit Dimethylanilin, von Methyläthylamidbenzoylchlorid mit Methyläthylanilin und von Diäthylamidbenzoylchlorid mit Diäthylanilin entstehen. Es kommen daher nach diesem Verfahren entweder andere Basen zur Anwendung als in D. P. 26016 (das Dimethylanilin, Methyläthylanilin und Diäthylanilin), oder man bildet zunächst aus einer Base und Chlorkohlenoxyd das Säurechlorid und setzt dann eine andere Base hinzu; in letzterem Falle erhält man Rosaniline, welche Reste zweier verschiedener tertiärer Amine im Molekül besitzen.

Gährungsgewerbe. Gustav Noback und Dr. Wilhelm Gintl in Prag. Verfahren der Verarbeitung der beim Brauereiprocessen abfallenden Nebenproducte, als Kräusen- und Hopfentriebschaum u. s. w. (D. P. 34953 vom 26. April 1885. Kl. 6.) Aus dem Bierkräusen- oder Hopfentriebschaum, dem Hefensatz, dem Kühl- und Fassgeläger, dem ausgekochten Hopfen und den Rückständen von der Hopfenextractbereitung sollen die darin enthaltenen Hopfenbitterstoffe und Hopfenharze gewonnen werden, um erstere als Ersatz des Hopfens bei der Bierbereitung und letztere in Lösung mit Alkohol und etwas Aether als Lack für Brauereigefässe und Fässer zu benutzen. Die Rohmaterialien werden getrocknet und

¹⁾ Diese Berichte XVII, 60 Ref.

mit Alkohol extrahirt. Der alkoholische Auszug wird eingedampft und der Rückstand wiederholt mit kohlensaurem Natron ausgekocht, wobei die Hopfenharze zurückbleiben, während Hopfenbitter in Lösung geht. Die Lösung wird mit einer Mineralsäure oder einer stärkeren organischen Säure vorsichtig neutralisirt. Hierbei fällt ein zarter, gelblich brauner Niederschlag, welcher zum grössten Theil aus Hopfenbitter besteht. Dieser wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und für die Anwendung entweder in Alkohol oder in Lösung von phosphorsaurem Natron gelöst oder in alkoholischer Lösung mit Zuckersyrup oder Malzextract gemischt und eingedampft. Das Hopfenbitter wird in diesen Formen der Würze entweder beim Kochen oder vor dem Ablassen auf die Kühlstücke zugesetzt. — Man kann auch die vorgeannten Abfälle mit kohlensaurem Natron ausziehen und aus der Lösung das Hopfenbitter mit Säure ausfällen, aus dem Ungelösten aber die Hopfenharze mit Alkohol oder dergl. lösen; diese Lösung dient nach entsprechender Concentration als Bierlack. — Zum Lösen des Hopfenbitters sind ausser kohlensaurem Natron auch die verschiedensten anderen basischen Substanzen geeignet.

Zucker. Charles Edgar Monceaux in Béville-le-Comte. Verfahren der Zuckersaftgewinnung durch Diffusion bei verschiedenen Temperaturen. (D. P. 34505 vom 9. August 1885. Kl. 89.) Die Rübenschnitzel werden in der Diffusionsbatterie zuerst mit Wasser von 45—50° behandelt; sie sollen dabei wesentlich nur Salze an das Wasser abgeben. Nachdem der salzhaltige Saft abgezogen ist, wird die Diffusion mit Wasser von 70—80° weitergeführt und so eine fast salzfreie Zuckerlösung erhalten.

R. Englert und F. Becker in Prag. Verfahren zur Reinigung von Zuckersäften mittelst schwefligsauren Eisenoxyduls. (D. P. 34608 vom 12. März 1885. Kl. 89.) Dem saturirten Zuckersaft wird in der Siedehitze so viel schwefligsaures Eisenoxydul hinzugesetzt, bis die Alkalität von 0.03—0.04 auf etwa 0.01 herabgeht. Der sich bildende Niederschlag wird möglichst heiss durch Filterpressen abfiltrirt. Das schwefligsaure Eisenoxydul soll durch schwefligsaure Thonerde ersetzt werden können.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber veränderte Löslichkeit gewisser Chloride bei Anwesenheit von Salzsäure von R. Engel (*Compt. rend.* 102, 619—621). Die Löslichkeit der aus wässriger Lösung durch Salzsäure fällbaren Chloride nimmt bei Gegenwart dieser Säure nahezu um einen Betrag ab, welcher einem Aequivalent Chlorid für jedes Aequivalent Säure gleichkommt; diese Gesetzmässigkeit zeigt sich so lange, als die Löslichkeit um nicht mehr als $\frac{3}{4}$ ihres ursprünglichen Betrages vermindert ist. Die Versuche, aus welchen Verfasser vorstehende Regel ableitet, wurden mit Baryum-, Natrium-, Ammonium- und Strontiumchlorid angestellt.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf unterschwefligsaures Natron von M. Hönig und E. Zatzek (*Monatsh. f. Chem.* 7, 48—52). Verfasser zeigen, dass Natriumhyposulfit durch Kaliumpermanganat auch in der Kochhitze nur in alkalischer (vergl. diese Berichte XVIII, Ref. 604), nicht aber — wie Gläser (ebenda 372) angiebt — in neutraler Lösung vollständig oxydirt wird: die trotz Anwendung überschüssigen Chamäleons unvollständige Oxydation zu Schwefelsäure wird nämlich daran erkannt, dass die von Schwefelsäure durch Baryum befreite und filtrirte Flüssigkeit auf Zusatz von Bromwasser von neuem Baryumsulfat abscheidet, also wahrscheinlich Dithionsäure enthält. Die Verfasser bestreiten ferner die Behauptung von Morawski und Stingl (l. s. c.), nach welcher die durch Chamäleon in neutraler Lösung entstehende Fällung stets der Formel $\text{KH}_3\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ entsprechen soll; die Unhaltbarkeit dieser Annahme zeigt sich schon darin, dass eine neutrale Lösung von Sulfiten, welche durch Chamäleon völlig oxydirt werden, je nach ihrer Concentration verschiedene Mengen Chamäleon verbrauchen: also müssen auch die

Fällungen verschieden zusammengesetzt sein; leider lassen sich letztere nicht durch Analyse auf ihre Zusammensetzung prüfen, da sie nach den Versuchen der Verfasser und anderer Autoren beim Auswaschen sich verändern, resp. stets fremde Bestandtheile zurückhalten.

Gabriel.

Ueber die Selenide des Kaliums und des Natriums von Charles Fabre (*Compt. rend.* 102, 613—616). Um die Selenide aus Selenwasserstoff und concentrirten Alkalilauge rein darzustellen, muss man Luft ausschliessen und in einer Stickstoffatmosphäre arbeiten. Auf diese Weise erhält man aus Natronlauge (1:4) Krystallnadeln der Verbindung $\text{Na}_2\text{Se} + 16\text{H}_2\text{O}$, welche bei 40° schmilzt; eine stärkere Lauge (3:1) lässt Krystalle von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{Se} + 9\text{H}_2\text{O}$ ausfallen; aus concentrirter Lauge oder auf Zusatz von festem Natron zur Lösung der vorhergehenden Selenide erhält man feine Nadeln der Formel $\text{Na}_2\text{Se} + 4.5\text{H}_2\text{O}$, welche im Stickstoffstrom auf höchstens 400° erhitzt, wasserfreies Selenid geben; letzteres ist geschmolzen eine rothbraune, kalt eine weisse, sehr harte, zerfliessliche, krystallinische Masse und enthält stets Silicate und Aluminate (aus den Gefässwandungen). — Die Kaliumselenide sind unbeständiger als die Natriumverbindungen: aus Kalilauge (1:5) erhält man Krystalle von $\text{K}_2\text{Se} + 19\text{H}_2\text{O}$, aus stärkerer Lauge (3:1) biegsame Nadeln von $\text{K}_2\text{Se} + 14\text{H}_2\text{O}$, und aus sehr starker Lauge feine Nadeln von $\text{K}_2\text{Se} + 9\text{H}_2\text{O}$. Die völlige Entwässerung der Kaliumselenide ist stets äusserst schwierig, das entstandene Product nimmt immer Kieselsäure und Thonerde auf.

Gabriel.

Ueber Bildung und Zerfall des mangansauren Baryums und Strontiums von G. Rousseau (*Compt. rend.* 102, 616—618; vergl. diese Berichte XIX, 201). Die mangansauren Erden (Ba, Sr) werden im Oxydationsfeuer fast gar nicht verändert bei Dunkelrothgluth, gehen in der Bunsenflamme merklich in Manganite der Formel $\text{RO} \cdot \text{MnO}_2$ über, und bilden zwischen den Schmelztemperaturen von Silber und Kupfer Dimanganite. $\text{RO}(\text{MnO}_2)_2$; bei noch höherer Hitze, zwischen den Schmelzpunkten des Kupfers und des Goldes, tritt wieder ROMnO_2 auf und endlich entsteht bei weiterer Temperatursteigerung wieder Manganat; diese Rückbildung ist beim Baryum gegen 1500° , beim Strontium gegen 1600° vollendet. — Bei allen diesen Erscheinungen sind zwei einander entgegengesetzte Reactionen, nämlich Dissociation des Manganats zu Manganit und Reoxydation des letzteren zu Manganat thätig; welche von beiden überwiegt, hängt von den Bedingungen ab; wenn man z. B. das bei Weissgluth im offenen Tiegel entstandene Manganat im bedeckten Tiegel weiter erhitzt, so entsteht Manganit, d. h. die Dissociation gewinnt, da die Reoxydation beschränkt wird, die Oberhand.

Gabriel.

Ueber einige Aether und eine neue Bildungsweise der Unterphosphorsäure von Alfred Säuger (*Ann.* 232. 1—42). Jodäthyl und Silberhypophosphat wirken sowohl für sich, als bei Gegenwart von trockenem Aether bei gewöhnlicher Temperatur und schneller bei 100° unter Bildung von Unterphosphorsäureäthyläther, $P_2O_6(C_2H_5)_4$, auf einander ein. — Zur Darstellung des Aethers lässt man 5 Theile Silbersalz auf 11 Theile Jodäthyl im geschlossenen Rohr 40 Tage lang vor Licht geschützt unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur oder 5 Tage bei 100° einwirken. Der Aether zerfällt bei der Destillation (von 180° an) in Aetherabkömmlinge der phosphorigen und Phosphorsäure, ist eine klare, dicke Flüssigkeit von der Dichte 1.1170 bei 15°, riecht schwach aromatisch, löst sich in kaltem Wasser langsam auf unter Abscheidung von Jodsilber (welches er von der Bereitung enthält) und geht dabei in Aethylunterphosphorsäure und etwas Unterphosphorsäure über; durch kochendes Wasser wird er in phosphorige und Phosphorsäure verwandelt. In ganz analoger Weise wurde erhalten Unterphosphorsäuremethylether, $P_2O_6(CH_3)_4$, als schwach aromatisches, dickes Oel von der Dichte 1.109 bei 15°, das sich gegen Wasser und Hitze wie der Aethyläther verhält. Unterphosphorsäurepropyläther, $P_2O_6(C_3H_7)_4$, entsteht erst bei 120° und ist ein dickes Oel vom specifischen Gewicht 1.134 bei 15°, der entsprechende Isobutyläther bildet sich bei 140° und stellt ein gelbliches Oel von der Dichte 1.125 bei 15° dar; der Isoamyläther entsteht erst bei 170°. — Die folgenden Salze von Aetherunterphosphorsäuren entstehen, wenn man die betreffenden Aether mit Wasser und dem betreffenden Erdcarbonat im Ueberschuss 8 Tage lang bei 40° stehen lässt: $P_2O_6 \cdot (CH_3)HCa + 5H_2O$, gelbliche Nadelgruppen; $P_2O_6(C_2H_5)HCa + 5H_2O$, schwach gelbe Nadeln; $P_2O_6(C_3H_7)HBa + 6H_2O$ und $P_2O_6(C_4H_9)HBa + 5H_2O$, weisse Nadeln. — Während in der Siedehitze Silbernitrat und phosphorige Säure (für sich oder bei Gegenwart von Ammoniak) sich zu Phosphorsäure und Silber umsetzen, bildet sich nach des Verfassers Versuchen bei gewöhnlicher Temperatur unter Umständen Unterphosphorsäure; von den ausführlich beschriebenen Versuchen sei nur der letzte mitgetheilt: in eine eiskalte Lösung von 1.5725 g Phosphorigsäure wurde eine gekühlte Lösung von 13 g Silbernitrat und 14.5 g Ammoniak ($d = 0.91$) schnell gegossen, die Flüssigkeit filtrirt, mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt, die wieder schwarz gewordene Fällung in Ammoniak gelöst, vom ausgefallenen, schwarzen Pulver (es enthält 1 pCt. Ag, 85.2 pCt. Ag_2O und 5.6 pCt. P) filtrirt und abermals mit Salpetersäure gefällt, das ausgefallene, orthophosphathaltige Silbersalz lieferte nach Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und Behandlung mit Soda 1.297 g unterphosphorsaures Natrium. Die

Reaction verläuft im Sinne der Gleichung: $8 \text{AgNO}_3 + 2 \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 8 \text{NH}_3 = \text{Ag}_4\text{O} + \text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 8 \text{NH}_4\text{NO}_3$; das entstandene Silberoxydul zerfällt aber äusserst schnell und oxydirt die Unterphosphorsäure zu Phosphorsäure. — Zur Lösung von 1 Molekül $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_6$ sind 10 Moleküle NH_3 nöthig. — Das auf Zusatz von Silbernitrat (10.3 g) zu Phosphorigsäurelösung (1.2 g) entstehende weisse, krystallinische, sich rasch schwärzende Salz ist einfachsaurer, phosphorigsaurer Silbersalz, Ag_2HPO_3 . — Aus der bei 40° und dann im Vacuum concentrirten Lösung der Unterphosphorsäure schied sich ein Hydrat, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$, in Würfeln ab, welche bei 79.5° zu schmelzen beginnen, bei 81.5° völlig geschmolzen sind und nach dem Wiedererstarren bei 70° schmelzen (vergl. damit Joly, *diese Berichte* XIX, Ref. 131); die Mutterlauge von den Krystallen verhält sich wie ein Gemisch von Phosphorig- und Phosphorsäure. — Versuche, aus krystallisirter, dreibasischer Säure und der berechneten Menge Wasser zu einer Pentahydroxyphosphorsäure zu gelangen, schlugen fehl.

Gabriel.

Ueber Unterphosphorsäure von Theodor Salzer, IV. Abhdlg. (*Ann.* 232, 114—121; III. Abhdlg. siehe *diese Berichte* XV, 524). Neutrales, unterphosphorsaures Natron wird durch Brom in saures, pyrophosphorsaures Natron übergeführt: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 2 \text{NaBr}$; die hierdurch erwiesene Beziehung zwischen den beiden Säuren spricht für die von Volhard (*Ann.* 211, 9) vorgeschlagene Structurformel der Unterphosphorsäure, wonach in beiden Säuren 2 Phosphoratome durch Sauerstoff verknüpft sind. — Vermischt man kalt eine einprocentige Lösung von 1 Molekül Tetranatriumsubphosphat mit einer zweiprocentigen von 2 Molekülen Magnesiumsulfat, so fällt neutrale unterphosphorsaure Magnesia (Dimagnesiumsubphosphat), $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 12 \text{H}_2\text{O}$, in kleinen, scheinbar hexagonalen Täfelchen aus, welche sich in ca. 15000 g Wasser, schwer in Essigsäure, leicht in Salzsäure u. s. w. lösen und 10 Moleküle Wasser bei 110° , 1 Molekül bei 170° , das letzte nur unter partieller Zersetzung abgeben; mit 1 Molekül Unterphosphorsäure gelöst geht das Salz in saure, unterphosphorsaure Magnesia (Monomagnesiumsubphosphat), $\text{MgH}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 4 \text{H}_2\text{O}$, über, welche auch aus dem Monobaryumsubphosphat und Magnesiumsulfat entsteht, und in krystallinischen Rinden erhalten wurde, die bei 150° nahezu wasserfrei werden und sich in 200 Theile Wasser lösen. Aus Chlorammoniummagnesiumsulfatlösung und neutralem Natriumsubphosphat entsteht eine krystallinische Fällung, welche die Zusammensetzung $(\text{NH}_4)\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_6 + 6 \text{H}_2\text{O}$ oder $(\text{NH}_4)_2\text{MgP}_2\text{O}_6 + 6 \text{H}_2\text{O}$ aufweist. Säuren, unterphosphorsaurer Kalk (Monocalciumsubphosphat), $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 6 \text{H}_2\text{O}$, erhält man durch Zusammenbringen von frisch gefälltem, neutralem

Salz mit genau 1 Molekül Unterphosphorsäure und Verdunsten im Vacuum (oder aus dem sauren Barytsalz und Calciumsulfat) in tafelförmigen Krystallen (monoklin; $a:b:c = 1.1342:1:2.5426$; $\beta = 85^\circ 29'$; $\alpha P, -P, -\frac{1}{3}P, \frac{1}{2}P \infty$), welche bei 150° unter partieller Zersetzung wasserfrei werden und sich in 60 Theilen Wasser lösen. — Tetrasilbersubphosphat, $Ag_4P_2O_6$, (vergl. Philipp, *diese Berichte* XIV, 749) lässt sich aus dem sauren oder neutralen Natronsalz erhalten.

Gabriel.

Ueber die Modificationen des Chromsesquichlorids; grünes Sesquichlorid von A. Recoura (*Compt. rend.* 102, 515—518). Das grüne Sesquichlorid fällt in smaragdgrünen Krystallen von der Zusammensetzung $Cr_2Cl_6 + 13H_2O$ aus, wenn man durch eine gesättigte Chloridlösung Salzsäuregas leitet; die Krystalle lösen sich ohne nennenswerthe Wärmeentwicklung zu einer grünen Flüssigkeit, welche ein sich nahezu über die ganze grüne Region erstreckendes Absorptionsspectrum zeigt. Beim Stehen wird die Lösung nach und nach blauviolett und zu dem grünen Absorptionsstreifen gesellt sich ein immer intensiver werdender rother Streifen; diese Umwandlung vollzieht sich sofort und völlig, wenn man mit einem Aequivalent Natron fällt und die Fällung mit einem Aequivalent Salzsäure sofort wieder löst. Verfasser hat nun an grünen und an violetten Lösungen die Wärmetönung bei Fällung mit Natron und Wiederauflösung mit Salzsäure gemessen und daraus die Wärme für den Uebergang der grünen in die violette Lösung zu 9.4 Calorien berechnet. Vergl. auch folgendes Referat.

Gabriel.

Ueber die Modificationen des Chromsesquichlorids. Graues, wasserhaltiges Chlorid. Wasserfreies Chlorid von A. Recoura (*Compt. rend.* 102, 548—551). Zur Darstellung des grauen, wasserhaltigen Chlorids, $Cr_2Cl_6 \cdot 13H_2O$, wird 1 Theil grünes Chlorid (s. vorangehendes Referat) in 1 Theil Wasser gelöst, die Lösung einige Minuten auf 80° erhitzt, dann bei 0° Salzsäuregas hindurchgeleitet und die krystallinische Fällung sofort abfiltrirt. Selbige giebt mit Wasser eine blauviolette Lösung, welche mit der durch spontane Umwandlung der grünen Lösung entstehenden identisch ist. Bei Auflösung des grauen Chlorids entwickeln sich 12.02 Calorien; für den Uebergang des festen grünen in das feste graue Chlorid berechnet sich ein Wärmeverbrauch von 2.66 Calorien. Wasserfreies Chromchlorid geht als grünes, wasserhaltiges Chlorid in Lösung; selbige entwickelt jedoch beim Fällen mit Natron + 26.2 Calorien, während beim grünen Chlorid + 31.5 Calorien beobachtet wurden. Die graublaue Modification ist der Endzustand in verdünnten, die grüne der Endzustand des Chromchlorids in concentrirten Lösungen.

Gabriel.

Die Ceritoxide in practischer Anwendung von J. R. Strohecker (*Journ. f. pract. Chem.* 33, 260—264). Wie schon in einer früheren Abhandlung (*diese Berichte* XIX, 133) erörtert, verleiht das Ceroxyd, Ce_2O_3 , den Bauziegeln bei schwachem Brennen eine orangerothe, bei starkem Brennen eine Lederfarbe. Braunkohlehaltige Thone werden durch Bildung von Ce_3O_4 citronengelb. Verfasser glaubt, dass die Ceroxyde und Didymoxyde nach der Auflöfung grösserer Mengen im Hainstädter Thon auch als Malerfarben Bedeutung erlangen werden; ferner glaubt er, dass ein Cer- und Lanthangehalt des Bodens für die Agriculturchemie nicht ohne Interesse ist.

Schotten.

Ueber die Erbinerdespectren von W. Crookes (*Compt. rend.* 102, 506—507). Das Spectrum der Erbinerde zeigt sich sehr schön, wenn man Erbiumsulfat auf Rothgluth erhitzt und darnach im Vacuum dem elektrischen Funken aussetzt. Das Phosphorescenzspectrum des Erbiums besteht aus vier grünen Streifen, deren Mitten durch $\lambda = 556.4$ resp. 545.0 resp. 531.8 resp. 519.7 angegeben werden; sie fallen nicht mit dem Streifen des Yttriums und Samariums zusammen. Reine Erbinerde ist rosa und giebt, im elektrischen oder Sonnenlicht betrachtet, ein Spectrum mit schwarzen Linien und Streifen von der Schärfe der Fraunhofer'schen Linien. Das Absorptionsspectrum der reinen Erbiumchloridlösung weicht, weil frei von Holmium und Thulium, in einigen Punkten von den älteren Angaben ab. Die Liniengruppe des grünen Theils im Reflexionsspectrum fehlt im Absorptionsspectrum. Im Spectrum der in der Löthrohrflamme glühenden Erde zeigen sich zwar glänzende, aber nicht sehr scharfe Linien auf einem schwachen, continuirlichen Spectrum.¹⁾

Gabriel.

Ueber die Erde Y α von W. Crookes (*Compt. rend.* 102, 646 bis 647). Im Samarskit findet Verfasser eine Erde (oder Gruppe von Erden), welche im Rohr für strahlende Materie ein Phosphorencenspectrum zeigt, das von dem früher beschriebenen verschieden ist; Verfasser giebt die Lage der Linien und Streifen an. Die fragliche Erde ist identisch mit Marignac's Y α (*diese Berichte* XIII, 1134). Das Mosandrin von Lawrence Smith (*Compt. rend.* 87, 145, 831; 89, 480) erwies sich als nicht identisch mit Y α und enthält Yttererde (vergl. auch das folgende Referat).

Gabriel.

Ueber das Mosandrin von Lawrence Smith von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 102, 647—648). Im unreinen, von Smith herrührenden Mosandrin hat Verfasser nach Entfernung von Didym und Samarium das Funkenspectrum von Y α und die Fluorescenzen Z α und Z β beobachtet und glaubt daher, dass sog. reines

¹⁾ S. a. diese Berichte XIX, 206.

Mosandrin im Wesentlichen aus viel Terbin und aus Ya bestanden hat (vergl. vorangehendes Referat). Gabriel

Continuirliche Darstellung von Sauerstoff mittelst Chlorkalk und Kobaltoxyd von A. Bidet (*Bull. soc. chim.* 45. 81). Es wird ein Apparat beschrieben, um das durch die genannte Reaction entwickelte Sauerstoffgas aufzusammeln. Schertel.

Ueber die Umwandlung von Calciumhypochlorit in Calciumchlorat von G. Lunge (*Journ. soc. of Chem. Ind.* 4. 722). Die Bildung von chlorsaurem Kalk bei Erhitzen einer Chlorkalklösung fängt erst an merklich zu werden, wenn die Temperatur 60° überschritten hat; aber auch nach zweistündigem Kochen war nur etwa ein Viertel des vorhandenen Chlors in Chlorat verwandelt. Gleichzeitig mit der Bildung von Chlorat wird ein Theil des Bleichsalzes in Chlorid und Sauerstoff zerlegt, und zuletzt überwiegt diese Reaction die erstere. Wird die Bleichkalklösung mit Chlor gesättigt, so tritt bereits bei 15° Chloratbildung ein bis zu 70 pCt. der theoretisch möglichen Menge; die Reaction setzt sich lebhaft fort, wenn die Temperatur über 40° gestiegen ist. In der mit Chlor gesättigten Lösung erleidet der Bleichkalk keine Zersetzung unter Sauerstoffverlust. Das andauernde Durchleiten eines Chlorstromes durch die erhitzte Lösung ist der Chloratbildung nicht förderlich. Längere Berührung der Bleichkalklösung mit Chlor in der Kälte vollendet den Process gleichfalls. Schertel.

Feuersgefahr durch Salpetersäure von G. Lechartier (*Compt. rend.* 102, 539—541). Verfasser weist darauf hin, dass Entzündung eintritt, wenn concentrirte Salpetersäure (spec. Gew. 1.50—1.51) in Berührung kommt mit organischen Materien, z. B. mit dem Stroh, von welchem die Säureballons in den Körben umgeben sind. Gabriel.

Photometrische Versuche über die sensibilisirende Wirkung von Farbstoffen auf Chlorsilber und Bromsilber bei verschiedenen Lichtquellen und Notizen zur orthochromatischen Photographie von Joseph Maria Eder (*Monatsh. f. Chem.* 7. 1—8). Die relative Lichtempfindlichkeit beträgt

	bei Gaslicht	bei Tageslicht
für gewöhnliche Chlorsilbergelatine	1	1
» Chlorsilbergelatine + $\frac{1}{20000}$ Eosinlösung	1.3	0.3
» » + $\frac{1}{50000}$ »	1.7—2.1	0.6—1
» » + $\frac{1}{20000}$ Cyaninlösg.	1.7	0.3—0.5
» Bromsilbergelatine	50	5
» » + $\frac{1}{30000}$ Eosinlösung	60—120	4—5
» » + $\frac{1}{20000}$ Cyaninlösg.	45—55	2—3

Die Zahlen jeder Columne sind nur unter sich vergleichbar, da Chlorsilber bei Lampen- und Tageslicht durchaus nicht gleich stark empfindlich ist. Für das Chlorsilber kam Eisenoxalat oder -citrat, für das Bromsilber alkalisches Pyrogallol als Entwickler zur Verwendung. — Bezüglich weiterer Bemerkungen und der Notizen zur orthochromatischen Photographie wird auf das Original verwiesen.¹⁾ Gabriel.

Neue Gesichtspunkte bezüglich der Filtration und anderer Methoden der Wasserreinigung; Prüfung des Wassers durch das Gelatineverfahren von Percy F. Frankland (*Journ. Soc. of Chem. Ind.* 4, 698—709). Die mit vielen Versuchsbelegen ausgestattete Abhandlung fügt sich nicht in einen kurzen Auszug Schertel.

Organische Chemie.

Ueber eine Verbindung des Methylalkohols mit Kupfersulfat von de Forcrand (*Compt. rend.* 102, 551—553). Sehr fein gepulvertes, entwässertes Kupfersulfat geht beim Schütteln mit trockenem Holzgeist in ein blaugrünliches Krystallpulver von der Zusammensetzung $\text{CuSO}_4 + 2\text{CH}_4\text{O}$ über, welches sich etwas in Methylalkohol mit blaugrüner Farbe (vergl. Klepl, *diese Berichte* XV, 2361) löst. Die Bildungswärme der Krystalle beträgt + 4.88 Cal. Gabriel.

Wirkung des Ammoniaks und Wassers auf Chloroform von G. André (*Compt. rend.* 102, 553—555). Nach der Menge des Kohlenoxyds zu urtheilen, wirken 1 Aequivalent CHCl_3 auf 4 Aequivalente Ammoniak in mindestens 6 Stunden bei 200—225° nach folgender Gleichung auf einander ein: $2\text{CHCl}_3 + 7\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{CHO}_2 \cdot \text{NH}_4$. Erhitzt man Chloroform 5 Stunden mit 10 Volumen Wasser auf 225°, so entsteht Kohlenoxyd, ferner Salz- und Ameisensäure, die letzteren im Aequivalentverhältniss von ca. 15 : 1; wird das Rohr nach dem Öffnen nochmals erhitzt, so stellt sich das Verhältniss auf 25 : 1. Durch 5stündiges Erhitzen auf 225° wurde verdünnte Ameisensäure (0.0437 g in 1 cem enthaltend) zu $\frac{1}{5}$, und nach Zusatz des gleichen Volumens Salzsäure ($\frac{1}{2}$ normal) zu $\frac{2}{5}$ zer-

¹⁾ S. a. diese Berichte XIX, 132.

setzt in Wasser und Kohlenoxyd; ersterenfalls war auch etwas Kohlen-
säure entstanden.

Gabriel.

Wirkung der Pikrinsäure auf Terpentinöl und auf Thymen
von Lextreit (*Compt. rend.* 102, 555—557). Pikrinsäure wirkt nicht in
der Kälte auf Terpentinöl; bei 150° tritt lebhaftere Reaction ein, und wenn
man nach kurzem Aufkochen die Flüssigkeit erkalten lässt, so fällt
eine gelbe Masse aus, aus der sich durch Waschen mit kochendem Alko-
hol farblose Blätter von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}(C_6H_3NO_2)_3O_2$
erhalten lassen. Die Krystalle sind nicht in Wasser, sehr leicht in
siedendem Alkohol und Aether löslich; durch Kochen mit Alkalilauge
liefern sie ein Borneol als weisses Sublimat, welches bei 199—200°
schmilzt, bei 211° kocht, die Drehung $\alpha_D = -37^\circ$ zeigt, mit Salzsäure
eine durch kochendes Wasser zersetzbare Verbindung eingeht und mit
Salpetersäure ein nach Geruch und Zusammensetzung mit Laurineen-
kampfer, nach Siedepunkt und Schmelzpunkt mit gewöhnlichem Kampfer
übereinstimmendes Product ($\alpha_D = -31^\circ 2'$) giebt. Auch das Thymen
verbindet sich mit Pikrinsäure; das entstandene Product gleicht in Zu-
sammensetzung und Eigenschaften dem vorigen und lässt sich in das
Borneol und den Kampfer, welche dem Thymen entsprechen, überführen;
diese Verbindungen drehen links, und zwar nahezu ebenso stark wie
die aus Terpentinöl erhaltenen Verbindungen, mit denen sie auch im
Schmelz- und Siedepunkt übereinstimmen.

Gabriel.

Ueber Oxyphosphinsäuren von Wilhelm Fosseck (*Monatsh.*
f. Chem. 7, 20—39). Die weiteren Versuche des Verfassers bestätigen
die früher (*diese Berichte* XVIII, 112) aufgestellte Constitutionsformel
der Oxyphosphinsäuren $R \cdot CH(OH) \cdot PO(OH)_2$, und zeigen, dass
sich diese Säuren aus Phosphortrichlorid und nicht blos fetten Alde-
hyden, sondern auch aus Benzaldehyd und Phenanthrenchinon bilden. —
Das Trichlorid der Oxyisoamylphosphinsäure, welches mittelst
Phosphorpentachlorid (vergl. l. c.) bereitet wird, ist ein wasserklares,
nicht dickflüssiges Oel, siedet bei 106—109° unter 12 mm Druck,
dunkelt am Licht und spaltet dann Salzsäure ab; beim Behandeln mit
Wasser liefert das Chlorid monochlorirte Amylphosphinsäure,
 $C_5H_{12}ClPO_3$, als eine krystallinische, hygroskopische Masse, welche
ein schwerlösliches Kalksalz, $C_5H_{10}ClPO_3Ca$, bildet. Beim Lösen in
absolutem Alkohol entsteht aus dem Trichlorid der neutrale Aethyl-
ester der Chlorphosphinsäure, $C_4H_9 \cdot CHCl \cdot PO(OC_2H_5)_2$.
Oxyisoamylphosphinsäure wird durch 10stündige Digestion mit 10Theilen
rauchender Jodwasserstoffsäure bei 200° zu Hofmann's Amylphos-
phinsäure, $C_5H_{13}PO_4$, reducirt; in analoger Weise wird Oxyiso-
butylphosphinsäure in Isobutylphosphinsäure vom Schmelzpunkt
124° (Hofmann fand 100°; *diese Berichte* VI, 303) übergeführt. —
Oxyönanthylphosphinsäure, $C_6H_{13} \cdot CH(OH)PO(OH)_2$, schießt aus

Wasser oder verdünntem Alkohol in schönen Krystallen an (monoklin; $a : b : c = 1.8442 : 1 : 1.9574$; $ac = 73^\circ 59'$; 100, 001, $\bar{3}01$, 110), erweicht von 165° an, wird dann dunkel und ist bei 185° eine braune Flüssigkeit; ihr Kalksalz ist unlöslich in kaltem Wasser; durch Reduction (wie oben) giebt sie Oenanthylphosphinsäure, $C_7H_{17}PO_3$, welche bei 106° schmilzt, mit Wasser eine Gallerte bildet und sich in Alkohol, Aether und Petroleumäther löst. — Oxypropylphosphinsäure, $C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot PO(OH)_2$, (aus Propionaldehyd u. s. w.) schießt aus Wasser in seidenglänzenden Blättchen an, schmilzt bei 162° , löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, nicht in Benzol, gehört dem monosymmetrischen Systeme an ($a : b : c = 0.8766 : 1 : ?$; $ac = 71^\circ$; 011, 110, 120), bildet ein leicht in Wasser lösliches Kalksalz, ein wasserunlösliches Baryumsalz. — Um Oxyäthylphosphinsäure, $CH_3 \cdot CH(OH)PO(OH)_2$, darzustellen, tröpfelt man 4 Moleküle Aethylaldehyd allmählich in 1 Molekül gekühltes Phosphorchlorid, wobei die Temperatur nicht über 35° steigen darf; das Reactionsproduct wird in kaltes Wasser gegossen, die Lösung wiederholt eingeeugt, mit Wasser aufgenommen, von dabei ausgeschiedenem Harz filtrirt, und aus dem Filtrat Phosphorig- und Phosphorsäure mit Calciumnitrat entfernt, sodann mit Bleizucker die Oxäthylphosphinsäure niedergeschlagen, das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat vom Bleisulfid in vacuo verdampft; die resultirende ölige Säure erstarrt zu weissen Krystallen, welche bei $74-78^\circ$ schmelzen, sich über 100° zersetzen, bei 120° dunkel werden; das neutrale Kalksalz fällt erst beim Kochen und scheint sich dabei etwas zu zersetzen. — Oxybenzylphosphinsäure, $C_6H_5CH(OH) \cdot PO(OH)_2$, (aus Benzaldehyd) stellt im rohen Zustande eine rothe, ölige, bald erstarrende Masse dar, welche abgepresst und aus einem Gemisch von 1 Volum Eisessig und 2 Volume Benzol umkrystallisirt harte Krusten bildet; selbige lösen sich leicht in Wasser, Aether, Alkohol, Eisessig, nicht in Benzol und Petroleumäther, schmelzen bei 173° und geben ein saures Baryumsalz in seidenglänzenden Blättchen, ferner ein neutrales Salz. — Monohydroxyphenanthrenchinonphosphinsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown C_6H_4 \end{matrix} \left\{ C(OH) \cdot PO(OH)_2 \right.$, entsteht beim Kochen von Phenanthrenchinon mit überschüssigem Phosphortrichlorid, fällt aus heissem Wasser in undeutlich krystallinischen Flocken aus, bildet nach dem Trocknen eine anscheinend amorphe Haut, löst sich in Wasser, Alkohol, Eisessig, Aether mit röthlicher Farbe, bildet ein graugrünes Kalksalz $C_{14}H_9P'O_5Ca$ und wird durch Chamäleonlösung nahezu quantitativ in Phenanthrenchinon und Phosphorsäure übergeführt. — Phosphortrichlorid wirkt auf Anthrachinon bei 150° nicht, dagegen auf Benzochinon heftig unter Bildung von Chlorhydrochinon ein.

Gabriel.

Ueber die Krystallisation des traubensauren Natriumammoniums von J. Joubert (*Compt. rend.* 102, 507—508). Durch Bichat's Publication (*diese Berichte* XIX, 210) veranlasst, theilt Verfasser mit, dass er vor 10 Jahren mittelst eines staubfreien Luftstromes die Lösung von traubensaurem Natriumammonium verdunstet und nicht links- und rechtsdrehendes Salz, sondern ebenfalls das ungespaltene Salz, und zwar in grossen Krystallen erhalten habe.

Gabriel

Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Oleinsäure von A. Ssabanejew (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1885 (1) 35—49 und 87—99). Die zur Untersuchung verwandte Oleinsäure war aus dem abgepressten Saft süsser Mandeln durch Verseifen mit alkoholischer Kalilösung und Zersetzen der Seife mit Oxalsäure dargestellt und dann zur Reinigung mit alkoholischem Kali behandelt, die Kaliseife mit Bleiessig gefällt, das Bleisalz in Aether gelöst und aus dem Filtrat die Oleinsäure mit Schwefelwasserstoff gefällt worden. Darauf war erst das Ammonium- und dann das Baryumsalz gewonnen, letzteres aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, in einer Kohlensäureatmosphäre durch Oxalsäure zersetzt und mit Wasser gewaschen worden. Endlich war die zum Erstarren gebrachte Säure mehrere Mal unter Abkühlung zwischen Fliesspapier abgesperrt und wieder geschmolzen worden. Die erhaltene Oleinsäure stellte eine weisse, krystallinische, bei 14° schmelzende Masse dar. Zur Reaction wurde diese bis auf 6° abgekühlte Säure im Kolben mit Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1.8405 behandelt, und zwar im Verhältniss von Molekül zu Molekül. Die Einwirkung verlief ganz ruhig, ohne merkliche Temperaturerhöhung und Ausscheidung von Gasen. Das erhaltene, in Alkohol und Aether lösliche Reactionsproduct wurde sofort oder nach eintägigem oder wöchentlichem Stehen bei Zimmertemperatur mit der doppelten Menge von kaltem Wasser behandelt. Hierbei wurden zwei Schichten erhalten: eine untere, nur Schwefelsäure enthaltende, und eine obere, die die zu untersuchenden Reactionsproducte enthielt. Dieselben wurden als in Wasser lösliche und unlösliche geschieden. — Die unlöslichen Reactionsproducte wurden mittelst Aether in einen flüssigen und festen Theil getrennt, was Dank der geringeren Löslichkeit des letzteren geschehen konnte. Durch fractionirte Fällung aus der ätherischen Lösung wurde der feste Theil als eine bei 79° schmelzende Masse erhalten. Die Elementaranalyse derselben, die dargestellten Baryum- und Calciumsalze und der bei 44° schmelzende Aethylester wiesen darauf hin, dass hier Oxy-stearinsäure vorlag, was auch noch durch das Folgende bestätigt wurde. Beim Behandeln der Säure (Schmelzp. 79°) nach der Methode von Hübl (*Dingl. polyt. Journ.* [1854] 253, 281) in Chloroformlösung mit einer alkoholischen Lösung von Jod und Quecksilbersublimat fand

nämlich keine Addition von Jod statt. Beim Erwärmen der Säure mit feuchtem Phosphortrijodid und nachherigem Ausziehen mit Aether wurde Jodstearinsäure erhalten, die dann Stearinsäure gab. Die Bestimmung der Löslichkeit der Oxystearinsäure ergab, dass bei 19° sich 13.21 g derselben in 100 g Alkohol (von über 99 pCt.) und 5.60 g in 100 g Aether lösten. — Der flüssige, in ätherischer Lösung erhaltene Theil des Reactionsproductes, aus dem die feste Oxystearinsäure abgeschieden worden war, wurde wieder in in Alkohol leicht und schwer lösliche Theile geschieden. Es gelang nicht, den in Alkohol schwer löslichen Theil frei von beigemengten Fettsäuren zu erhalten. Mit Alkalien gab derselbe keine klare Lösung, bildete also keine Salze; alkoholische Kalilösung führte ihn in Oxystearinsäure über. Hieraus schliesst Verfasser, dass der schwer lösliche Theil Oxystearinsäureanhydrid ist. Der in Alkohol leicht lösliche Theil erwies sich als ein Gemisch von Oxystearinsäure mit nicht in Reaction getretener, flüssiger Oleinsäure. — Die in Wasser löslichen Reactionsproducte bildeten eine schon beim Stehen oder schwachen Erwärmen sich trübende Lösung, deren vollständige Zersetzung beim Erwärmen mit Salzsäure vor sich ging, indem hierbei freie Schwefelsäure und ein in Wasser unlösliches Fett erhalten wurden. Diese unlösliche, aufschwimmende Schicht bestand aus Oxystearinsäure, deren Anhydrid und flüssiger Oleinsäure. Ssabanejew zieht hieraus den Schluss, dass das in Wasser lösliche Product eine Lösung einer Sulfosäure sein müsse, der Fettsubstanzen beigemischt sind. Um die Sulfosäure rein zu erhalten, wurde die Lösung mehrere Mal mit Aether ausgezogen und vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt. Mit Baryumchlorid wurden dann drei Fällungen erhalten, aus deren Analysen hervorging, dass dieselben die Sulfosäure mit Fettsäure verunreinigt enthielten. In der wässrigen Lösung der Baryumsalze gab essigsäures Kupfer einen hellblauen Niederschlag eines Kupfersalzes, dessen Zusammensetzung der Formel $2(C_{17}H_{33}OHSO_3O_2Cu)Cu(OH)_2 + 3H_2O$ entsprach. Die mittelst Salzsäure aus diesem Salze ausgeschiedene Sulfosäure war in Alkohol und Aether löslich und zeigte beim Behandeln nach der Methode von Hübl zum Jod kein Additionsvermögen. Beim Erwärmen mit Salzsäure zerfiel sie in Schwefelsäure und Oxystearinsäure. Die angeführten Daten berechtigten nun nach Ssabanejew zum Schluss, dass die im Reactionsproducte enthaltene Sulfosäure Sulfooxystearinsäure, $C_{17}H_{33} \cdot OH(SO_3H) \cdot CO_2H$, sei.

Zur Veranschaulichung des Processes der Einwirkungen von Schwefelsäure auf Oleinsäure haben Müller-Jacobs, Lichti und Suida und Lukjanow Gleichungen aufgestellt, indem sie annahmen, dass nur eine Sulfoverbindung entstehe, die beim Einwirken von Wasser nur theilweise zerstört wird, wobei in Wasser unlösliche Producte entstehen, während der andere Theil unverändert in die Reactionspro-

ducte übergeht. Um zu sehen, in wie weit diese Annahme richtig ist, bestimmte Ssabanejew die Menge der in dem Reactionsproducte enthaltenen Säure. Zu dem Zwecke wurde eine abgewogene Menge mit Schwefelsäure behandelt, dann die beim Zugießen von Wasser aufschwimmende Schicht mit Aether entfernt und die Schwefelsäure durch Titriren bestimmt. Als Resultat ergab sich, dass ungefähr 20 pCt. der Oleinsäure als Sulfoverbindung erhalten werden und dass 7—15 pCt. derselben keinen Antheil an der Reaction nehmen; gegen 70 pCt. der Oleinsäure gehen also in die Oxystearinsäure und deren Anhydrid über. Ssabanejew nimmt an, dass beim Einwirken der Schwefelsäure auf Oleinsäure aller Wahrscheinlichkeit nach mehrere Reactionen gleichzeitig verlaufen, wobei diese beiden Säuren sowohl zu beständigen, als auch zu durch Wasser zersetzbaren Verbindungen zusammen-treten.

Jawein.

Ueber Brombrenzschleimsäuren von H. B. Hill und C. R. Sanger (*Ann.* 232, 42—102). Die wichtigsten Resultate vorliegender Arbeit sind bereits von den Verfassern in *diesen Berichten* XVI, 1130 und XVII, 1759 mitgetheilt. Folgendes ist nachzutragen:

δ -Brombrenzschleimsäure, vom Schmelzpunkt $183—184^{\circ}$ (l. c. 1130) löst sich zu 0.22 pCt. in Wasser von 16.5° . Salze der Säure: $(C_5H_2BrO_3)_2Ba + 4H_2O$ bildet Blättchen, löst sich zu 3.36 pCt. ¹⁾ bei 18° ; $(C_5H_2BrO_3)_2Ca + 3H_2O$ kugelförmig gruppirte Prismen, löst sich zu 1.06 pCt. ¹⁾ bei 18° ; $C_5H_2BrO_3Ag$ bildet Täfelchen; $C_5H_2BrO_3Na$ stellt concentrisch gruppirte Nadeln, $C_5H_2BrO_3K$ flache Prismen dar; der Aethyläther, $C_5H_2BrO_3 \cdot C_2H_5$, wurde aus 4 Theilen Säure, 4 Theilen Alkohol und 3 Theilen conc. Schwefelsäure bei 100° erhalten (während durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff ein bei 132° unter 20 mm Druck siedendes Oel, $C_5H_4BrO_3 \cdot C_2H_5Cl_2$, entstand); der Aether riecht aromatisch, siedet bei 235° resp. $133—34^{\circ}$ unter 767 resp. 31 mm Druck, schmilzt bei 17° , hat die Dichte 1.528 bei 20° und giebt mit Ammoniak das Amid, $C_5H_2BrO_2NH_2$, in laugen Nadeln, welche bei $144—45^{\circ}$ schmelzen, sich leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und schwer in Benzol oder Schwefelkohlenstoff lösen. Durch Bromdampf geht die δ -Säure in ihr Tetrabromid, $C_5H_3BrO_3 \cdot Br_4$, über, welches leicht in Aether und Alkohol löslich ist, durch Wasser zersetzt wird, feine Nadeln darstellt und bei 173° ohne Schmelzung sich zersetzt. Die δ -Säure wird durch Salpetersäure zu Maleinsäure und (bei höherer Temperatur) zu Fumarsäure oxydirt.

β -Brombrenzschleimsäure, vom Schmelzpunkt $128—129^{\circ}$ (*diese Berichte* XVII, 1762), löst sich zu 1.24 pCt. bei 20° . Salze

¹⁾ Auf wasserfreie Substanz berechnet.

der Säure: $(C_5H_2BrO_3)_2Ba + H_2O$. Blättchen, löst sich zu 2.09 pCt.¹⁾ bei 20°; $(C_5H_2BrO_3)_2Ca + 3H_2O$, concentrisch gruppirte Nadeln, löst sich zu 1.73¹⁾ bei 20°; $C_5H_2BrO_3Na$ bildet kuglige Aggregate und $C_5H_2BrO_3K$ rechtwinklige Täfelchen; der Aethyläther der Säure tritt in concentrisch gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 28—29° auf, siedet bei 235° und 768 mm Druck, und liefert mit Ammoniak das Amid vom Schmelzpunkt 155—156° als feine, leicht in Alkohol, ziemlich in Aether und heissem Chloroform, schwer in Benzol und kaum in Ligroin und Schwefelkohlenstoff lösliche Nadeln. Die β -Säure wird in wässriger Lösung durch Brom (3 Molekül) in Mucobromsäure und durch Salpetersäure in Bromfumarsäure verwandelt.

Aus Brenzschleimsäureäthyläther und 1 Molekül Brom vermochten Verfasser nach den Angaben von Schiff und Tassinari (*diese Berichte* XI. 842) eine bei 156—157° schmelzende Brombrenzschleimsäure nicht zu erhalten und schliessen aus ihren Resultaten, dass sich ein Dibromid aus den Componenten nicht bildet. Lässt man alkoholisches Natron auf Brenzschleimsäuretetrabromid wirken, so fallen im Wesentlichen die Natronsalze der β - γ - und der β - δ -Dibrombrenzschleimsäuren (Schmp. 192° resp. 168°; vergl. *diese Berichte* XVII. 1759) aus; in der alkoholischen Mutterlauge findet sich ziemlich viel δ -Brombrenzschleimsäure und ein mit Wasserdampf übertreibbares Oel; letzteres enthielt in den niedriger siedenden Theilen anscheinend 2 Dibromfurfurane, $C_4H_2Br_2O$ (Sdp. 57—69° bei 20 mm Druck), ferner eine bei 77° schmelzende, flache Nadeln bildende Verbindung, $C_4H_3BrO_3$, und in den höher siedenden Theilen anscheinend ein Tribromfurfuran, C_4HBr_3O . — β - δ -Dibrombrenzschleimsäure; Löslichkeit: 0.28 pCt. bei 20°; Salze: $(C_5HBr_2O_3)_2Ba + 4H_2O$, fein verzweigte Nadeln, löslich zu 0.1 pCt.²⁾ bei 16°; $(C_5HBr_2O_3)_3Ca + 3H_2O$, concentrisch gruppirte Prismen, löslich zu 0.3 pCt.²⁾ bei 17°; $C_5HBr_2O_3Ag$, Nadelbüschel; $C_5HBr_2O_3Na + 2H_2O$, kurze Nadeln; $C_5HBr_2O_3K$, conc. gruppirte Nadeln; der Aethyläther der Säure bildet Büschel flacher Nadeln, schmilzt bei 57—58°, siedet unter Zersetzung zwischen 271—272° bei 765 mm Druck, löst sich leicht in Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin, heissem, schwerer in kaltem Alkohol und Schwefelkohlenstoff und giebt mit Ammoniak das Amid der Säure, $C_5HBr_2O_2.NH_2$, in seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 175—176°, welche sich leicht in Alkohol, ziemlich in Aether, Chloroform, Benzol, fast nicht in Ligroin oder Schwefelkohlenstoff lösen; das Bromid der Säure (β - δ -Dibrompyromucylbromid), $C_5HBr_2O_2Br$, erhält man durch wiederholte Fractionirung des aus Brom und Brenzschleimsäure entstehenden

¹⁾ Wasserrfrei.

²⁾ Auf wasserfreie Substanz berechnet.

Productes als compacte, bei 153—155° unter 24 mm Druck siedende, bei 45—46° schmelzende Prismen, welche leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, schwerer von Ligroin gelöst werden. — β - γ -Dibrombrenzschleimsäure löst sich zu 0.21 pCt. bei 20°; Salze: $(C_5HBr_2O_3)_2Ba + 3H_2O$, flache, concentrisch gruppirte Nadeln, löst sich zu 0.35 pCt.¹⁾ bei 20°; $(C_5HBr_2O_3)_2Ca + 5H_2O$, Nadelbüschel, löslich zu 1.16 pCt.¹⁾ bei 20°; $C_5HBr_2O_3Ag$, Nadelbüschel; $C_5HBr_2O_3Na + 2H_2O$, seideglänzende Nadeln; $C_5HBr_2O_3K$, flache Prismen; der Aethyläther bildet feine, bei 67—68° schmelzende, in den üblichen Mitteln leicht lösliche Nadeln und liefert mit Ammoniak das Amid, $C_5HBr_2O_2 \cdot NH_2$, in glänzenden Nadeln, welche leicht von Alkohol, nur schwer von Aether, Chloroform, Benzol, spurenweise von Schwefelkohlenstoff und Ligroin, schwer von siedendem Wasser aufgenommen werden. Aus Brom und der β - γ -Dibromsäure wurde ausser Tetra-bromfurfuran Dibrommaleinsäurealdehyd, $C_4H_2Br_2O_2$, gewonnen, welcher dünne Prismen bildet, bei 89—90° schmilzt, sich schwer in Ligroin und kaltem Wasser, leicht in den sonst üblichen Mitteln löst, sublimirbar und zu Mucobromsäure oxydirbar ist.

Tribrombrenzschleimsäure. Bei ihrer Darstellung aus δ -Brombrenzschleimsäuretetra-bromid (l. c. 1763) tritt Tribromfurfuran auf; ihre Löslichkeit ist 0.072 pCt. bei 19°; Salze: $(C_5Br_3O_3)_2Ba + 3H_2O$; feine, dendritische Nadeln, löst sich zu 0.195 pCt.¹⁾ bei 20°; $(C_5Br_3O_3)_2Ca + 4H_2O$, Nadelbüschel, löslich zu 0.555 pCt.¹⁾ bei 20°; $C_5Br_3O_3Ag$ krystallinisch; $C_5Br_3O_3Na + H_2O$ wollige Nadeln; $C_5Br_3O_3K + H_2O$ kugelförmig gruppirte Nadeln; der Aethyläther bildet rechtwinklige, bei 104° schmelzende Prismen, welche sich leicht in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Ligroin und heissem Alkohol lösen und mit Ammoniak in das Amid, $C_5Br_3O_2NH_2$, übergehen; letzteres stellt feine, bei 222—223° schmelzende Nadeln dar, löst sich leicht in heissem Alkohol, ziemlich schwer in Aether, Chloroform, Benzol, fast gar nicht in Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

Gabriel.

Ueber das Vorkommen von Raffinose in der Gerste von C. O. Sullivan (*Chem. Soc.* 1886, I, 70—74). Der durch Extraction der Gerste mit Alkohol gewonnene und aus concentrirt alkoholischer Lösung auf Zusatz von wenig Aether nach einiger Zeit krystallisirt abgeschiedene Zucker ist identisch mit Raffinose (Loiseau, *Compt. rend.* 82, 1058; Scheibler, *diese Berichte* XVIII, 1779; Tollens, *diese Berichte* XVIII, 2611).

Schotten.

Die Zersetzung und Bildung von Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen. I. Die Producte der Gasbereitung aus Petroleum von H. Armstrong und A. K. Miller (*Chem. Soc.* 1886,

¹⁾ Auf wasserfreies Salz gerechnet.

I, 74—93). In geringer Menge sind Paraffine und Pseudoolefine, d. h. gesättigte Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n} , vorhanden. Beide Arten von Kohlenwasserstoffen destilliren grösstentheils zwischen 160 und 200°. Sie werden durch ihre Unlöslichkeit in Schwefelsäure von den Benzolderivaten getrennt. Die Trennung der letzteren von einander geschieht nach der in diesen *Berichten* XVII, Ref. 523, beschriebenen Methode. Es wurden nachgewiesen: Benzol, Toluol, die drei Xylole, Pseudocumol, Mesitylen und Naphtalin. Die Olefine, und zwar Aethylen, Propylen, normales Amylen, normales Hexylen und normales Heptylen wurden theils in Form ihrer Bromide, theils durch Ueberführung in normale Buttersäure, normale Valeriansäure und normale Capronsäure nachgewiesen. Unter den ungesättigten, sich mit Brom verbindenden Kohlenwasserstoffen wurde auch ein Pseudoacetylen oder Crotonylen, C_5H_8 , gefunden, Sdp. 45°, verschieden von Piperylen (diese *Berichte* XIV, 665) und auch verschieden von den vier andern bis jetzt bekannten Kohlenwasserstoffen der Formel C_5H_8 . Das Pseudoacetylen wird von Kaliumpermanganat ziemlich glatt zu Ameisensäure und Essigsäure oxydirt; es ist also wahrscheinlich Isoallyläthylen. Aus dem in Prismen krystallisirenden, bei 115° schmelzenden Tetrabromid, $C_5H_8Br_4$, wird der Kohlenwasserstoff fast in der berechneten Menge durch Erwärmen mit dem Kupfer-Zinkpaar und Alkohol wieder abgeschieden. Schotten.

Ueber die Melanurensäure von M. Striegler (*Journ. pr. Chem.* 33, 161—180). Zur Darstellung von Melam wurde Rhodanammonium (meist 400 g) in einem geräumigen hessischen Tiegel auf kleinem Gasofen etwa 4 Stunden erhitzt, bis die Masse gelb geworden war und keine flüchtigen Producte mehr entwickelte. Die Ausbeute betrug 25 pCt. Die Umwandlung von Melam in Melanurensäure geschah in der Weise, dass Melam (100 g) in einem Literkolben nach und nach mit (300 g) conc. Schwefelsäure versetzt und die Masse, nachdem Lösung erfolgt war, noch 5 Minuten auf 190° erhitzt wurde. Nachdem sie dann in 1 L Wasser gegossen war, schieden sich im Verlauf von 24 Stunden Krystalle von schwefelsaurer Melanurensäure aus, die abgesaugt, ausgewaschen und in heissem, conc. Ammoniak gelöst wurden. Beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit schieden sich Nadeln des Ammonsalzes ab, welches beim Trocknen bei 100° Wasser und alles Ammoniak abgibt unter Uebergang in die freie Melanurensäure. Ausbeute 40 pCt. des Melams. Die Melanurensäure ist ein weisses, kreideähnliches Pulver, in Wasser nur wenig, in den sonstigen gebräuchlichen Lösungsmitteln gar nicht löslich, in conc. Schwefelsäure leicht. Beim Kochen mit verdünnten Säuren, mit Kali- und Natronlauge zersetzt sie sich nach und nach in Ammoniak und Cyanursäure. Kaliumpermanganat in saurer Lösung liefert nur Cyanursäure. Phos-

phorpentachlorid erzeugt Cyanurchlorid. Chlor, Brom, rauchende Jodwasserstoffsäure wirken nicht darauf ein. Aether der Melanurensäure liessen sich auf keine Weise darstellen. Mit Basen vereinigt sich die Melanurensäure, $C_6N_8H_8O_4$, zu sauren und neutralen Salzen (*diese Berichte* XVIII, Ref. 547); Säuren gegenüber fungirt sie als zweisäurige Base. Das Sulfat, $C_6N_8H_8O_4 \cdot H_2SO_4 + 3aq$, ist in verdünnten Schwefelsäuren ohne Zersetzung löslich; an reines Wasser und beim Trocknen bei 100° giebt es Schwefelsäure ab. Analog verhält sich das in Blättchen krystallisirende Nitrat und das in Nadeln krystallisirende Chlorhydrat. Das neutrale melanurensaure Ammon, $C_6N_8H_6(NH_4)_2O_4 + 5aq$, krystallisirt aus conc. Ammoniak in Nadeln des monoklinen Systems; das saure Ammonsalz, $C_6N_8H_7(NH_4)O_4 + 1\frac{1}{2}aq$, entsteht in der körnigen Modification, wenn die Nadeln des neutralen Salzes in der Mutterlauge stehen bleiben: als krystallinisches Pulver, in mikroskopisch kleinen, rhombischen Tafeln, wenn das neutrale Salz an der Luft zerfällt. Das neutrale Natriumsalz mit 6 aq ist in Wasser leicht löslich; Kohlensäure fällt aus der Lösung das saure Salz in Nadeln mit 5 aq oder in Blättchen mit weniger Wasser. Das neutrale Kalisalz krystallisirt aus Kalilauge wasserfrei in kugeligen Aggregaten von rhombischen Pyramiden. Kohlensäure fällt das, ebenfalls wasserfreie, saure Kalisalz in Nadeln. Das in kaltem Wasser fast unlösliche neutrale Kalksalz krystallisirt mit 7 oder 8 aq in Prismen und Nadeln; das neutrale Baryumsalz mit etwa $2\frac{1}{2}aq$ in Nadeln oder Blättchen. Die Lösungen der schweren Metalle werden durch melanurensaures Natrium sämmtlich gefällt. Die durch Eisenoxydlösung bewirkte Fällung ist hellgelb und äusserst feinkörnig und damit für Melanurensäure charakteristisch. Das neutrale Silbersalz fällt aus der Lösung des neutralen Natriumsalzes voluminös, wird aber beim Erhitzen krystallinisch; es scheint bei 120° noch immer 1 Molekül Wasser zu enthalten. Das saure Silbersalz fällt aus heisser ammoniakalischer Lösung beim Erkalten in Krusten mit $1\frac{1}{2}aq$.

Schotten.

Ueber einige Abkömmlinge des Schwefelharnstoffs von G. Me. Gowan (*Journ. pr. Chem.* 33, 188—193, *Chem. Soc.* 1886, 1, 190—196). Fügt man Trichlormethylsulfonchlorid (1 Molekül) allmählich zu einer alkoholischen Lösung von Schwefelharnstoff (2 Mol), so erfolgt Abscheidung von Dischwefelharnstoffdichlorid, $(CSN_2H_4)_2Cl_2$ (*Ann.* 179, 139), die sich auf Zusatz des gleichen Volums Aether noch vermehrt. Verdünnte Salpetersäure oder Salpeterlösung fällt aus mässig verdünnter, wässriger Lösung des Dichlorids unter Abscheidung von Salzsäure resp. Chlorkalium, Dischwefelharnstoffdinitrat, $(CSN_2H_4)_2(NO_2)_2$, in Prismen; kaum löslich in

verdünnter Salpetersäure, wenig in Wasser, gar nicht in absolutem Alkohol und Aether. Methyl- und Dichlormethylsulfonchlorid, sowie Phosphoroxychlorid erzeugen aus Schwefelharnstoff unter ähnlichen Bedingungen dasselbe Chlorid; ebenso Einfach- und Dreifach-Chlorjod. Werden äquivalente Mengen des Dichlorids und Jodkaliums mit Alkohol geschüttelt, so resultirt Chlorkalium, Jod und Schwefelharnstoff; das Dijodid, $(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2\text{J}_2$, erscheint aber in Prismen, wenn man die beiden Körper in Gegenwart von Alkohol in kleinen Portionen zusammenschüttelt und abgeschiedenes Jod mit kaltem Benzol wegwäscht. Das Dijodid zerfällt in Berührung mit Alkohol, Aether, warmer Salzsäure leicht in Jod und Schwefelharnstoff.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von *p*-Toluidin auf Resorcin und Hydrochinon von A. Hatschek und A. Zega (*Journ. pr. Chem.* 33, 209—241). Resorcin und Hydrochinon werden von *p*-Toluidin in ganz analoger Weise, wie unter gleichen Umständen von Anilin (*Calin*, *Berichte* XVI, 2786) umgesetzt. Werden diese Dioxybenzole mit *p*-Toluidin und Chlorcalcium im Verhältniss von 1 : 2 : 2 während 8 Stunden auf 260—270° erhitzt, so entsteht viel *m*-Oxyphenyl-*p*-tolylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ (60 pCt. Ausbeute) resp. *p*-Oxyphenyl-*p*-tolylamin (80 pCt. der berechneten Menge). Die Dioxybenzole treten, mit der vierfachen Menge *p*-Toluidin 10 Stunden auf 300° erhitzt, auch ohne Zusatz von Chlorcalcium in Wechselwirkung unter überwiegender Bildung der Oxyamine; die Ausbeute beträgt aber doch bloss 10 pCt. Werden die Dioxybenzole mit der vierfachen Menge *p*-Toluidin und dem doppelten Gewicht eines Gemisches von Chlorcalcium und $\frac{1}{6}$ Chlorzink unter Verschluss 24 Stunden auf 240°, oder mit Chlorzink allein auf 220° erhitzt, so entsteht Di-*p*-tolyl-*m*-phenylendiamin, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_2(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ (50 pCt.) resp. Di-*p*-tolyl-*p*-phenylendiamin (80 pCt. Ausbeute). Die zwei Oxyphenyltolylamine verhalten sich zugleich wie einwerthige Phenole und schwache einsäurige Basen; die ditolylirten Phenylendiamine sind schwache zweisäurige Basen. Durch Zinkstaub bei schwacher Glühhitze werden beide Oxyphenyltolylamine übereinstimmend zu Phenyl-*p*-tolylamin reducirt. Derivate des Resorcins: *m*-Oxyphenyl-*p*-tolylamin, durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf, wiederholte Destillation im Wasserstoffstrom und Umkrystallisiren aus Benzol-Petroleumäther gereinigt, bildet kleine, farblose Nadeln. Schmp. 91—92°, Sdp. 350°; leicht löslich in Weingeist, Aether, Benzol, Aceton, wenig in Petroleumäther. Das Chlorhydrat, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO} \cdot \text{HCl}$, aus Benzollösung durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in Form weisser Fäden gefällt, verändert sich schon an der Luft. Das Natriumsalz krystallisirt in laugen, weissen, an der Luft dunkel werdenden Nadeln, das Baryumsalz in glänzenden Blättern. Die Lösung des Alkalisalzes wird durch

Lösungen der schweren Metalle flockig oder pulverig gefällt. Formyl-*m*-oxyphenyl-*p*-tolylamin, $C_6H_4.OH.N(CHO)C_7H_7$, krystallisiert aus Weingeist in Nadeln, Schmp. 146°. Dibenzoyloxyphenyltolylamin, $C_6H_4.O(C_7H_5O).N(C_7H_5O)C_7H_7$, Schmp. 106°, löst sich in kalter, rauchender Salpetersäure unter Bildung einer aus Weingeist in Nadeln krystallisierenden Dinitroverbindung, Schmp. 110°. Nitroso-*m*-oxyphenyltolylamin krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Nadeln, Schmp. 105°. Diäthyl-*m*-oxyphenyltolylamin ist ein bei etwa 340° siedendes Oel. — Di-*p*-tolyl-*m*-phenylen-diamin, $C_6H_4(NHC_7H_7)_2$, bildet lange, seidglänzende Nadeln, Schmp. 137°; nur unter theilweiser Zersetzung flüchtig; in Weingeist, Benzol und Eisessig in der Kälte wenig, in der Wärme reichlich löslich. Das Chlorhydrat, $C_{20}H_{20}N_2.2HCl$, wird aus einer Benzollösung der Base durch trocknen Chlorwasserstoff krystallinisch abgeschieden; es wird an der Luft roth, von Wasser leicht zersetzt. Die Diacetylverbindung fällt aus Alkohol krystallinisch-körnig, Schmp. 176°; die Dibenzoylverbindung in Nadeln oder Prismen, Schmp. 152°; die Dinitroverbindung aus Benzol unter Zusatz von Weingeist oder Petroläther in Nadeln, Schmp. ca. 150°; sie wird durch Schütteln einer Benzollösung der Base mit Eisessig und gepulvertem Natriumnitrit dargestellt; die dimethylirte Base siedet bei etwa 400°. — Derivate des Hydrochinons: *p*-Oxyphenyl-*p*-tolylamin krystallisiert in weissen, glänzenden Blättchen, Schmp. 122°, Sdp. 350—360°; in kaltem Alkohol und Benzol und in heissem Eisessig reichlich löslich. Das aus Benzollösung durch Chlorwasserstoff flockig gefällte Chlorhydrat wird beim Abfiltriren pulverig, verändert sich schon an der Luft, wird von Wasser leicht zersetzt. Die Alkalisalze krystallisiren, werden aber an der Luft schwarz. Ihre Lösungen werden von Lösungen der schweren Metalle amorph gefällt. Diacetyloxyphenyltolylamin krystallisiert aus Alkohol in Tafeln, Schmp. 101°; das Dibenzoylamin in farblosen Prismen, Schmp. 169°; die Nitroverbindung wurde nicht rein erhalten; das Dimethylamin ist ein bei 340° siedendes, angenehm riechendes Oel. Di-*p*-tolyl-*p*-phenylen-diamin krystallisiert aus Benzol oder Alkohol in glänzenden, farblosen Blättern, Schmp. 182°; wenig löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Eisessig, reichlicher in der Wärme, besonders in Benzol, fast unlöslich in Petroläther. Das krystallinische Chlorhydrat zersetzt sich in Berührung mit Luft und mit Wasser; das Diacetyldiamin krystallisiert aus kochendem Weingeist in Rhomboëdern, Schmp. 172—170°; das Dibenzoyldiamin aus heissem Benzol in Schuppen, Schmp. 222°; das Dinitrosodiamin aus Benzol-Petroläther in gelben Blättchen, Schmp. 152°; das Dimethyldiamin aus Benzol-Alkohol in Nadeln, Schmp. 153°. — Gemischte Diamine durch Erhitzen von Oxyphenyltolylamin mit Anilin oder von Oxydiphenylamin mit Toluidin darzu-

stellen ist nicht gelungen. Bei diesen Versuchen entstand immer Diphenylphenylendiamin resp. Ditolylphenylendiamin. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Natrium auf einige Bromsubstitutionsproducte des Benzols von Guido Goldschmiedt (*Monatsh. f. Chem.* 7, 40—47). 1) *p*-Dibrombenzol in ätherischer Lösung 3 Tage lang mit Natrium behandelt (vergl. auch Riese, *Ann.* 164, 161) giebt etwas Benzol, Diphenyl, Diphenylbenzol und einen schwerer als letzteres sublimirbaren und erst über 285° schmelzenden Kohlenwasserstoff; das hellgelbe, amorphe, pulvrige, ätherunlösliche Hauptproduct der Einwirkung scheint vorzugsweise die Formel $C_{48}H_{32}Br_2$ ($= 8C_6H_4Br_2 + 7Na_2 - 14NaBr$) zu haben; es beginnt bei 220° zu sintern, wird dann weich, dunkelt und ist bei 265° geschmolzen, löst sich nicht in Alkohol und Aether, leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform; lässt man die Einwirkung des Natriums länger (130 Stunden) dauern, so hat das ätherunlösliche Product die Formel $C_{78}H_{52}Br_2$ ($= 13C_6H_4Br_2 + 12Na_2 - 24NaBr$), sintert bei ca. 245°, wird dann weich und dunkel, ist um 300° völlig geschmolzen und zeigt ähnliche Löslichkeit wie die vorige Verbindung. — 2) *m*-Dibrombenzol gab unter nämlichen Bedingungen mit Natrium behandelt Diphenyl und eine ätherunlösliche Verbindung ebenfalls von der Formel $C_{48}H_{32}Br_2$, welche äusserlich und hinsichtlich der Löslichkeit mit dem vorher erwähnten Isomeren übereinstimmt, bei 160° zu sintern beginnt und bei 220° völlig geschmolzen ist; bei längerer Reaktionsdauer trat ebenfalls eine Verbindung $C_{78}H_{52}Br_2$ auf; selbige beginnt bei 200° zu sintern und ist bei 250° völlig geschmolzen. — 3) *s*-Tri-brombenzol in ätherischer Lösung wurde in 55 Stunden von Natrium nicht angegriffen. Gabriel.

Ueber Monobromphtalsäuren von G. Stallard (*Chem. Soc.* 1886, 1, 197—190). In der bei 174—176° schmelzenden Bromphtalsäure nehmen Guareschi (*Ann. Chem. Pharm.* 222, 292 u. 298) und Meldola (*Transact.* 1885, 511) das Bromatom in β -Stellung stehend an; nach der Ansicht des Verfassers aber steht es in der der Carboxylgruppe benachbarten Stellung, weil die Säure bei der Oxydation des Bromnaphthylamins entsteht, welches bei successiver Behandlung mit salpetriger Säure und Bromwasser in γ -Dibromnaphthalin übergeht. Für diese Ansicht spricht auch die Erfahrung Krüger's (*diese Berichte* XVIII, 1755), dass die Orthochlorphtalsäure einen höheren Schmelzpunkt hat, als die β -Chlorphtalsäure. Verfasser hält übrigens Atomumlagerungen bei der Oxydation von Naphthalinderivaten für nicht ausgeschlossen und empfiehlt zur Vermeidung derselben die von Claus (*diese Berichte* XV, 320) angegebene Oxydation in Gegenwart von Silbernitrat. Schotten.

Die physikalischen Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n+2}$ des Pennsylvanischen Petroleums von A. Bartoli und E. Stracciati (*Gazz. chim.* XV, 1885, 417—445). Aus mehreren Centnern amerikanischen Rohpetroleums werden mit grosser Sorgfalt die oben angeführten Kohlenwasserstoffe isolirt und auf ihre physikalischen Eigenschaften untersucht. Aus den in übersichtlichen Tabellen zusammengestellten Resultaten werden die folgenden Schlussfolgerungen gezogen. — In den Kohlenwasserstoffen $C_n H_{2n+2}$ mit Zunahme des Molekulargewichts: 1) nehmen die mittleren Ausdehnungscoefficienten zwischen 0° und 30° und zwischen 0° und dem Siedepunkt regelmässig ab; 2) weichen die Molekularvolumina bei der Siedetemperatur von den nach der Kopp'schen Regel berechneten ab; der Zunahme von CH_2 entspricht keine constante Zunahme des Molekularvolumens; die Unterschiede sind grösser als die Beobachtungsfehler; 3) nehmen die Capillaritätsconstanten a^2 und α , gemessen bei gewöhnlicher Temperatur, continuirlich zu. Dieses Verhalten hebt die Regel 7a, welche Wilhelmy (*Pogg. Ann.* V, 121, p. 44, 1864) als gemeingültig aufgestellt hat, auf; 4) nehmen die Reibungscoefficienten bei $12-23^\circ$ stark und mit grosser Regelmässigkeit zu; 5) wächst der Refractionsindex, gemessen für den Strahl D, regelmässig; 6) bleibt die spezifische Wärme merklich constant; 7) die verschiedenen Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n+2}$ des Petroleums leiten durchaus nicht die Electricität; 8) im spezifischen Inductionsvermögen folgen sie annähernd der Regel von Maxwell.

Dennstedt.

Ueber die Oxydation der verschiedenen Kohlearten vermittelt der unterchlorigsauren Alkalien und über die so erhaltenen Oxydationsproducte. **Neuer Beitrag zur Geschichte des Kohlenstoffs** von A. Bartoli und G. Papasogli (*Gazz. chim.* XV, 1885, 446—459). Alle künstlichen und natürlichen Kohlearten, welche ein oder mehr Procent Wasserstoff enthalten, werden durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Natrium vollkommen zerstört unter Bildung von Kohlensäureanhydrid, Oxal- und Mellithsäure und einer ferneren, noch nicht näher definirten Säure; mit dem Unterschied jedoch, dass die humusartigen Körper (erhalten durch Einwirkung von Säuren auf Saccharose) und ebenso die Lignite nebenbei auch Chloroform liefern. Lithantrax giebt ein gasförmiges, äusserst angreifend riechendes Product, aber wohl unterschieden von dem aus der Thierkohle erhaltenen. Die gasförmigen Producte, welche sich bei Einwirkung der Hyperchlorite auf Holzkohle und Russ bilden, sind vollkommen geruchlos. Hiernach lässt sich die von Berthelot (*Ann. d. Ch. et d. Phys.* 4^e s. T. XIX, 392 und 419) angegebene Methode zur Characterisirung und Bestimmung von Gemischen der drei allotropen Kohlenstoffmodifikationen (Graphit, Diamant und amorpher Kohlenstoff) in der Art vervoll-

ständigen, dass man der Behandlung mit chlorsaurem Kalium und Salpetersäure die Einwirkung von unterchlorigsauren Alkalien vorhergehen lässt. Diese verwandeln die oben erwähnten Kohlearten in lösliche Verbindungen, während der amorphe Kohlenstoff, der Graphit und der Diamant unangegriffen zurückbleiben.

Man kann die verschiedenen Kohlearten in folgender Weise einteilen: 1) Kohle, welche durch Einwirkung von concentrirtem und stark alkalischem, unterchlorigsaurem Natron in der Kälte oder bei 100° in lösliche Verbindungen übergeführt wird. 2) Kohle, zwar unlöslich in unterchlorigsauren Alkalien, aber in lösliche Producte überführbar durch ein Gemisch von Kaliumchlorat und Salpetersäure. Hierher gehört amorpher Kohlenstoff, der nicht oder minimal fremde Elemente enthält: Retortenkohle und alle die Kohlearten, welche man einer Reinigung bei sehr hoher Temperatur unterworfen hat. 3) Kohle, welche weder von Hyperchloriden, noch von chlorsaurem Kalium und Salpetersäure gelöst, aber von dem letzten Gemisch in ein Product, das in lösliche Verbindungen übergeführt werden kann, verwandelt wird: Graphit. 4) Kohle, die von den genannten Reagentien weder gelöst, noch angegriffen wird: Diamant.

Denstedt.

Electrosynthese einiger neuer interessanter Verbindungen, erhalten aus dem Mellogen durch unvollständige Oxydation von A. Bartoli und G. Papasogli (*Gazz. chim.* XV, 1885, 461—474). Durch unvollkommene Oxydation des Mellogens können ausser der bereits beschriebenen Verbindung α (s. diese Berichte XVIII, Ref. 701) noch isolirt werden: eine feste Verbindung β , dunkelgefärbt, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und eine zweite A von sauren Eigenschaften, löslich in Wasser, Alkohol und Aether der Zusammensetzung $C_{11}H_6O_9$.

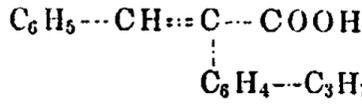
Denstedt.

Ueber die Naphtylphtalimide von A. Piutti (*Gazz. chim.* XV, 1885, 479—480). A. Vanni hat (*Gazz. chim.* XV, 346) das Einwirkungsproduct von α -Naphtylamin auf Phtalsäureanhydrid als α -Naphtylaminphtalein beschrieben mit dem Schmelzpunkt 165.5—166°. Nach dem Verfasser ist dieser Körper dagegen α -Naphtylphtalimid und schmilzt in reinem Zustande bei 180—181°. Durch Alkali geht es über in die Säure $C_6H_4 \begin{cases} CONH \cdot C_{10}H_7 \\ COOH \end{cases}$ (Schmp. 183—185°). β -Naphtylamin verhält sich analog; β -Naphtylphtalimid schmilzt bei 216°.

Denstedt.

Ueber Isopropylphenylzimmtsäure, Isopropylphenylparamethylcumarsäure und über Isopropylloxymethylstilben von Magnaniini (*Gazz. chim.* XV, 1885, 509—513). Werden cuminsaures Natrium (15 g) mit Benzaldehyd (8 g) und Essigsäureanhydrid (50 g)

während 8 Stunden im Oelbade auf 180° erwärmt, so erhält man Isopropylphenylzimmtsäure,



in Form kleiner

weisser, bei 183—184° schmelzender Nadeln. — Werden cuminsaures Natrium (15 g), Anisaldehyd (12 g) und Essigsäureanhydrid (70 g) im Oelbade 8 Stunden auf 160° erwärmt, so erhält man Isopropylphenyl-

paramethylcumarsäure, C_6H_4 $\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \\ | \\ \text{CH}::\text{C---COOH} \end{array}$ glänzende Blätt-

chen von schön kanariengelber Farbe (Schmp. 198—199°). Gleichzeitig bildet sich eine in Alkalien und Ammoniak unlösliche Substanz, die man auch erhalten kann, wenn man die beschriebene Säure über ihren Schmelzpunkt erhitzt, es ist Isopropylloxymethylstilben (Schmp. 151—152°), $\text{OCH}_3\text{---C}_6\text{H}_4\text{---CH}::\text{CH---C}_6\text{H}_5\text{---C}_3\text{H}_7$. Dennstedt.

Synthese der Methylatropasäure von A. Ogliastro (*Gazz. chim.* XV, 1885, 514—516). Alphenolylsaures Natrium (52 g), Paraldehyd (20 g) und Essigsäureanhydrid (100 g) werden ca. 50 Stunden am Rückflusskühler auf ca. 110° erwärmt. Die Einwirkung ist bei dieser Temperatur zwar nicht vollständig, aber man vermeidet starke Verharzung. Aus dem Reactionsproduct lässt sich leicht die Methylatropasäure in Form kleiner, sehr schöner weisser Prismen, bei 135° schmelzend, isoliren. Dennstedt.

Ueber die Condensation der Hippursäure mit Aldehyden.

1. Mittheilung von O. Rebuffat (*Gazz. chim.* XV, 527—531). Bekanntlich hat Plöchl (*diese Berichte* XVI, 2815, XVII, 1616, XVIII, 1183) gezeigt, dass Benz- und Salicylaldehyd mit Hippursäure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid sich in anderer Weise condensiren, als nach der Perkin'schen Reaction zu erwarten ist. Verfasser wendet an Stelle freier Hippursäure das Natriumsalz an und es gelingt ihm durch fractionirte Krystallisation eine Substanz zu isoliren, welche in kanariengelben Prismen krystallisirt, bei 135—136° schmilzt und die Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ besitzt. Löst man diese Substanz in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure und verdünnt die Lösung mit Alkohol, so krystallisirt beim Erkalten das Benzoylimidocumarin Plöchl's (Schmp. 171°) aus. Verfasser glaubt, dass auch bei der Darstellung nach Plöchl sich zuerst die bei 135—136° schmelzende Substanz bilde, die erst durch die Einwirkung der Lösungsmittel in Benzoylimidocumarin übergehe. Die bei 135—136° schmelzende Substanz verwandelt sich durch Behandeln mit 10procentiger Kalilösung und Fällen mit Salzsäure in eine Säure der Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$, die unter Gasentwicklung bei 185° schmilzt. Verfasser hält vorläufig für die beiden Körper folgende Constitutionsformeln für

die wahrscheinlichsten: $\begin{array}{ccccccc} \text{C}_6\text{H}_4 & \text{---} & \text{CHOH} & \text{---} & \text{CH} & \text{---} & \text{NH} & \text{---} & \text{COC}_6\text{H}_5 \\ & & | & & | & & & & \\ & & \text{O} & & \text{CO} & & & & \end{array}$ und

$\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}) \text{---} \text{COOH}$. Die Untersuchung soll fortgesetzt und auch auf Condensationen zwischen Aldehyden und anderen Amidosäuren in Form der Natriumsalze ausgedehnt werden.
Dennstedt.

Verhalten des Allantoïns bei der Bestimmung des Harnstoffs im Urin mittelst Natriumhypobromit von P. Malerba (*Gazz. chim.* XV, 1885, 531—533). Bei der Bestimmung des Harnstoffs im Urin nach obiger Methode wird bekanntlich vorher die Harnsäure durch Bleiacetat und das Kreatinin durch alkoholisches Chlorzink ausgefällt. — Verfasser zeigt durch eine Reihe mit Sorgfalt ausgeführter Bestimmungen, dass auch aus dem Allantoïn, ebenso wie aus der Harnsäure, die Hälfte des darin enthaltenen Stickstoffs durch Natriumhypobromit in Freiheit gesetzt wird. In welcher Form die andere Hälfte des Stickstoffs in der Lösung zurückbleibt, soll durch weitere Versuche festgestellt werden.

Da sich das Allantoïn unter gewissen Umständen im menschlichen Harn vorfindet, so ist bei seiner Gegenwart bei Anwendung dieser Methode zur Bestimmung des Harnstoffs Rücksicht zu nehmen, indem man vorher die Menge des Allantoïns nach den bekannten Methoden bestimmt und die entsprechende Menge Stickstoff in Abrechnung bringt.
Dennstedt.

Untersuchungen über complicirte von der *m*-Amidobenzoësäure sich ableitende Amidosäuren. 1. Ueber die Oxalamidobenzoësäuren von Hugo Schiff (*Gazz. chim.* XV, 1885, 534—547). Anschliessend an die Mittheilung über Benzamoxalsäuren (s. diese Berichte XVII, 401) veröffentlicht Verfasser eine Reihe analoger Carbonylverbindungen mit genauer Angabe der Darstellung und Eigenschaften unter Anwendung einer systematischen Nomenclatur. Einige dieser Verbindungen sind schon von anderen Forschern auf andere Weise erhalten und unter anderen Namen beschrieben worden. Aethoxalbenzamsäure (Benzamoxaläther), $\text{C}_2\text{O}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$ seidenglänzende, bei 100—110° ohne Verlust zerfallende Krystallnadeln (Schmp. 225°). Oberhalb dieser Temperatur erfolgt glatt Zersetzung in Oxaläther und Oxaldibenzamsäure. — Amidoxalbenzamsäure (Benzamoxamid), $\text{C}_2\text{O}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \end{array} \right.$. Zwischen 160 und 170° zersetzt sie sich in Oxamid und Aethoxalbenzamsäure. — Aniloxalbenzamsäure (Benzamoxalanilid), $\text{C}_2\text{O}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{NN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$ bildet sich, wenn Aethoxalbenzamsäure oder Oxalbenzamsäure in

kochendem Anilin gelöst werden. Schmilzt bei 300—305° unter partieller Zersetzung. — Aethoxalbenzamin (Amidobenzamoxaläther): $C_2O_2 \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot CONH_2 \\ \text{O} \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$ erhält man, wenn man eine Lösung von Amidobenzamid in Oxaläther erwärmt (Schmp. 191.5°). Wenige Grade über ihrem Schmelzpunkt spaltet es sich in Oxaläther und Oxaldibenzamid.

Beim Erwärmen mit Ammoniak resp. Anilin wird erhalten: Amidoxalbenzaminid, $C_2O_2 \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot CONH_2 \\ \text{N} \cdot H_2 \end{smallmatrix}$, resp. Aniloxalbenzaminid, $C_2O_2 \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot CONH_2 \\ \text{NH} \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$.

— Aethoxalbenzaminid, $C_2O_2 \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot CONH_2 \\ \text{O} \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$ (Schmp. 180°). Durch Erwärmen mit weingeistigem Ammoniak wird Amidoxalbenzaminid, mit Anilin Aniloxalbenzaminid (Schmp. 290—295°) erhalten. — Oxaldibenzaminsäure, $C_2O_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH)_2$, bildet mit den Alkalien und Erdalkalien lösliche Salze. — Oxaldibenzamidosäure, $C_2O_2 \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot CONH_2 \\ \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot COOH \end{smallmatrix}$, erhält man am besten, wenn man Aethoxalbenzaminsäure und Amidobenzamid trocken auf 105—110° erhitzt und durch siedenden Alkohol die unveränderten Ausgangssubstanzen entfernt, nicht unzersetzt schmelzbar. — Oxaldibenzaminid wurde nicht völlig rein erhalten. — Oxaldibenzamid, unschmelzbares, weisses Pulver. — Dieser Verbindung entspricht in der Carbonylreihe das bisher noch nicht dargestellte Carbodibenzamid, $CO(NH \cdot C_6H_4 \cdot CONH_2)_2$. Es bildet sich beim Erwärmen von Harnstoff mit Amidobenzamid auf 140° weisses, sich oberhalb 270° zersetzendes Pulver.

Die freie Oxalmetabenzaminsäure (siehe *diese Berichte* XVI, 336) bildet sich auch, wenn ein inniges Gemisch von Amidobenzoësäure (7 Theile) und wasserfreier Oxalsäure (6 Theile) langsam bis 150 bis 155° erwärmt wird. Kuglige Aggregate kleiner Nadeln der Zusammen-

setzung $C_2O_2 \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot COOH \\ \text{OH} \end{smallmatrix} + H_2O$. Oberhalb 220—225°

zersetzt sie sich. Beim kurzen Erwärmen mit Anilin erhält man nur Aniloxalbenzaminsäure. Eine zweite Anilgruppe tritt erst bei längerem Kochen ein. Eine Aetherificirung mit Alkohol und Salzsäure gelang nicht. — Endlich wurden Malonamidobenzoësäuren in analoger Weise erhalten. — Malondibenzaminsäure, $CH_2 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot \text{COOH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot \text{COOH} \end{smallmatrix}$

weisses, unschmelzbares Krystallpulver. — Aethoxymalonbenzaminsäure, $CH_2 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot \text{COOH} \\ \text{COOC}_2H_5 \end{smallmatrix}$, schmilzt bei 172—173°

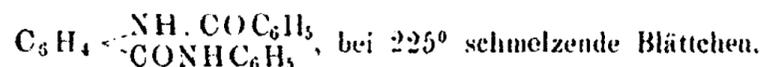
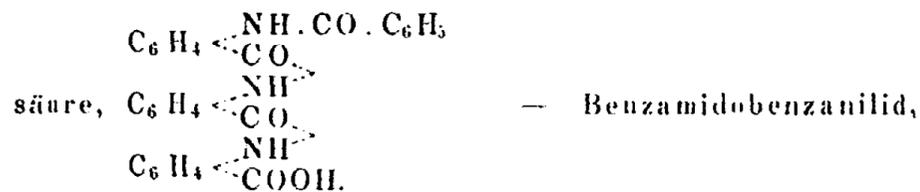
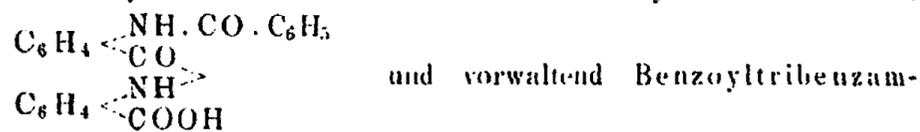
und spaltet sich wenige Grade höher in Malonsäureäther und Malon-
dibenzamsäure.

Denstedt.

(1:3)-Amidobenzoësäurederivate einiger einbasischer Säuren und Oxyssäuren von Guido Pellizzari (*Gazz. chim.* XV, 1885, 555—572). Die in Folgendem beschriebenen Derivate sind entweder gewonnen aus den Aethyläthern oder aus den Säureamiden oder in einigen Fällen durch directes Zusammenschmelzen der beiden Säuren.

A. Säuren der Reihe $C_6H_4O_2$. Formamidobenzoësäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \cdots \text{COH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$, erhalten durch Zusammenschmelzen von Formamid und Amidobenzoësäure bei 150° . Sie schmilzt bei 225° und oberhalb ihrem Schmelzpunkt erhitzt, spaltet sie sich in Ameisensäure und Amidobenzoësäureanhydrid. — Acetamidobenzoësäure, weisses, krystallinisches Pulver mit den von Foster beschriebenen Eigenschaften Schmp. $240-241^\circ$. Foster giebt an $220-230^\circ$. — Butyramidobenzoësäure, glänzende, warzenförmig gruppirte Nadeln, unzersetzt, bei $208-209^\circ$ schmelzend. — Oenanthamidobenzoësäure, weisse, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 202° .

B. Benzamidobenzoësäuren. Benzamidobenzoësäure, erhalten durch Erhitzen von Amidobenzoësäure mit Benzoësäureäther in kleinen Portionen. Weisses, bei 248° schmelzendes Pulver; oberhalb des Schmelzpunktes spaltet es sich in Benzoësäure und Amidobenzoësäureanhydrid. Bei der Einwirkung des Benzoësäureäthers auf Amidobenzoësäure bildet sich nebenbei eine in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Substanz, aber löslich in concentrirter Schwefelsäure und daraus durch Wasser wieder fällbar. Bei 300° ungeschmelzbar. Die Analysen deuten auf ein Gemisch von Benzoyldibenzamsäure,



C. Oxyssäuren der Fett- und aromatischen Reihe. Glycolamidobenzoësäure, erhalten durch Erwärmen äquimolekularer Mengen von Amidobenzoësäure und Glycolsäure auf 150° . Schöne, glänzende, bei 212° unzersetzt schmelzende Nadeln.



Durch halbstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man Acetylglycolamidobenzoësäure vom Schmelzpunkt 198°. — Glycolamidobenzoësäure, auf 220° erhitzt, verliert Wasser und verwandelt

sich in Glycolidamidobenzoësäure, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}, \\ | \\ \text{CO} \end{array}$

gelbliches, bei 246 — 248° schmelzendes Krystallpulver. Aus Milchsäure und Amidobenzoësäure wird erhalten Lactamidobenzoësäure, kleine, bei 162° schmelzende Prismen



Ihre Acetylverbindung schmilzt bei 148°. — Bei der Darstellung der Lactamidobenzoësäure bildet sich nebenbei ein in kaltem Wasser unlösliches Product. Entsprechend gereinigt stellt es ein bei 243° schmelzendes, krystallinisches Pulver dar und ist Lactidamidobenzoësäure,

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \\ | \\ \text{CO} \end{array}$ N. C₆H₄. COOH. — Salicylamidobenzoësäure.

Man gewinnt sie am besten durch kurzes Erwärmen von Amidobenzoësäure mit Salicylamid auf 220°. Es ist ein weisses, krystallinisches Pulver, das keinen bestimmten Schmelzpunkt zeigt, bei 250° beginnt es zu erweichen, bei 261° schmilzt es unter Entwicklung von Kohlensäure und Phenol. Endlich wurde die Einwirkung von Gallussäure und Gallamid auf Amidobenzoësäuren studirt, aber keine wohl definirten Producte erhalten. Dennstedt.

Ueber einige Bestandtheile der Rinde bitterer Orangen von Tanret (*Compt. rend.* 102. 518—520). Das mit Alkohol von 60° erhaltene Extract wird eingedampft, der Rückstand mit Chloroform geschüttelt, die Chloroformschicht (A) verdunstet und der nunmehr verbleibende Rückstand mit kaltem Alkohol behandelt; dabei fällt ein Krystallpulver (a) aus, während aus dem Alkohol durch Fällen mit Tannin, Extrahiren der Fällung mit Chloroform und Zersetzen mit Kalk ein Harz (b) erhalten wird. Die wässrige (über A stehende) Schicht lässt gelbliche Krystalle (c) ausfallen, und die Mutterlauge derselben liefert, mit Bleiacetat gereinigt und dann mit Natriumsulfat gesättigt, eine Abscheidung, welche mit Alkohol behandelt ein lösliches, gelbes Product (d) giebt, während das ungelöste aus Wasser als weisser Pulver (e) erhalten werden kann. (a) ist geschmacklos, löst sich nicht in Wasser und Aether, dagegen in 100 Theilen heissen Alkohols und 60 Theilen Chloroform, ferner in Alkali, nicht in Ammoniak, und hat die Formel C₂₂H₂₈O₇; das Kalksalz ist C₂₂H₂₇O₇; ca. Ausbeute 0.5 pro Mille. (b) erweicht bei 12°, ist äusserst bitter, löst sich leicht in heissem Wasser, Aether, Chloroform, Alkohol, hat die

Drehung $\alpha_D = -28^\circ$, giebt wie die Spaltungsproducte des Hesperidins mit Schwefelsäure Gelbfärbung und hat die Zusammensetzung $C = 61.14$; $H = 6.57$. Ausbeute 1 pro Mille. (c) wird vom Verfasser Isohesperidin, $C_{22}H_{26}O_{12}$, genannt, unterscheidet sich vom Hesperidin hinsichtlich seiner Löslichkeit und hat wie dies die Drehung $\alpha_D = -89^\circ$. Ausbeute 4—30 pro Mille. (d) ist ein Glucosid, Aurantiamarin, löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether und Chloroform, und ihm verdankt die Rinde ihre Bitterkeit; es hat die Drehung $\alpha_D = -60^\circ$, enthält $C = 53.04—53.48$, $H = 6.36—6.16$, und bildet das natürliche Lösungsmittel des Hesperidins (5 Theile der Substanz in 20 Theilen Wasser lösen 1 Theil Hesperidin). Ausbeute 15—25 pro Mille. (e) ist Hesperidin. Ausbeute 0—6 pro Mille. Gabriel.

Physiologische Chemie.

Ueber die Anwendung des schwefelsauren Eisenoxyduls beim Ackerbau von Dr. A. B. Griffiths (*Chem. Soc.* 1886. 114—120). (Siehe diese Berichte XVIII. Ref. 83.) Bei der Production von Weizen hat die Anwendung des Eisenoxydulsulfates nicht so entscheidende Vortheile gebracht wie beim Anbau von Leguminosen und Wurzelgewächsen. Als Grasland, auf welchem Moos wucherte, mit Vitriollösung besprengt worden war, verschwand das Moos und das erst schwarz gewordene Gras erholte sich rasch und behielt auch während des trockenen Sommers ein üppiges Ansehen. Die Analyse ergab, dass der Phosphorsäuregehalt in der Asche des mit Ferrosulfat gedüngten Grases 7.21 pCt. betrug gegen 5.52 pCt. in der Asche des ohne Vitrioldüngung gewachsenen Grases. — Die Ernte einer mit Kartoffeln bepflanzten Ackerfläche betrug bei Eisenvitrioldüngung $8\frac{1}{2}$ Tonnen. Die gleiche Fläche ohne Eisenvitriol trug nur $6\frac{1}{2}$ Tonnen. Schertel.

Untersuchungen über die Wirkung des Eisenoxyduls auf die Vegetation von O. Kellner (*Landw. Vers.-Stat.* 32. 364—370). Die Versuche lassen erkennen, dass der weit verbreiteten Ansicht entgegen die Eisenoxydulverbindungen innerhalb normaler Grenzen den Pflanzen nicht schädlich werden. Die entgegengesetzte Beobachtung, welche Nessler gemacht hat (*Biedermann's C.-Bl. f. Agric.-Chem.* 11,

188). lässt sich leicht erklären. Die Ansicht, nach welcher die Culturpflanzen in einem an leicht löslichen Eisenoxydulverbindungen reichen Boden benachtheiligt werden, bleibt nichtsdestoweniger bestehen. Obwohl selbst nicht direct schädlich, verdanken jene Verbindungen ihr Entstehung einem Mangel an Sauerstoff in humushaltigem Boden und sind somit die ständigen Begleiter von saurem Humus. Der letztere vielleicht, mit grösserer Wahrscheinlichkeit aber der Sauerstoffmangel sind es, welche eine gute Entwicklung der Culturpflanzen benachtheiligen. Das Vorkommen leicht löslicher Eisenoxydulverbindungen ist somit als ein Symptom der ungenügenden Durchlüftung des Ackerbodens aufzufassen; ihr Nachweis durch die Analyse bleibt nach wie vor werthvoll, jedoch sind dieselben nicht mehr als direct schädlich aufzufassen.

Proskauer.

Zur Kenntniss des Malzpeptons von F. Sczymanski (*Landw. Vers.-Stat.* 32, 389—394). Die Mittheilungen des Verfassers ergaben, dass in neutraler, wässriger Lösung weder das Fibrinpepton noch das Malzpepton durch Kupferoxydhydrat gefällt wird, dass sie im Gegentheil das Kupferoxydhydrat zu lösen vermögen und vermittelt dieses Reagenses von den Eiweisskörpern getrennt werden können. Das Malz- bzw. Würzpepton stimmt in allen wesentlichen Eigenschaften mit dem Fibrinpepton überein, theilt namentlich mit diesem letzteren die Biuretreaction, ist ebenso wie dieses optisch activ und wird durch Natriumsulfat und Essigsäure nicht niedergeschlagen. Die gegentheiligen Angaben von Griessmayer (*diese Berichte* X, 617) müssen demnach ihre Bedeutung verlieren.

Proskauer.

Neue Versuche über Harngährung von Alexander Müller (*Landw. Vers.-Stat.* 32, 271—283). Verfasser liefert in Fortsetzung seiner schon früher über das nämliche Thema angestellten Versuche neue Beiträge über die Gährung des Harns ohne und mit gewissen Zusätzen. Es zeigte sich, dass basische Zusätze, mit Ausnahme concentrirter Aetzlaugen, der Gährung förderlich sind, saure Zusätze in weit höherem Maasse hinderlich wirken. Zahlreiche mehr oder weniger neutral reagirende Stoffe wirken in spezifischer Weise der Harngährung entgegen. Unter den Säuren hatten sich Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure als starke Antizymotica herausgestellt, ebenso Oxalsäure und Essigsäure, welche beide aber weniger nachhaltig wirken, weil sie allmählich vom Schimmel aufgezehrt werden. Die schweflige Säure hat die genannten starken Mineralsäuren übertroffen, die Chromsäure (als Bichromat) der Gährung energischen Widerstand entgegengestellt. Kaliumpermanganat beschleunigte die Gährung, wohl infolge der mit der Reduction eingetretenen Alkalescenzen. Stärkere Dosen, als die verwendeten, verhalten sich vielleicht anders. Kaliumchlorat verzögerte die Gährung, Chlorkalk that dies in überraschend

hohem Grade. Besonders bemerkenswerth ist, dass durch letzteren der Harngährung entgegengetreten werden kann, ohne die a priori zu befürchtenden Ammoniakverluste durch Freimachen von Stickstoff. Vortrefflich bewährten sich Chloroform und Schwefelkohlenstoff als Antizymotica; Borsäure und Borax hielten die Zersetzung des Harns nicht in dem erwarteten Maasse zurück, Bleinitrat wirkte deutlich antizymotisch, doch viel schwächer als in früheren Versuchen das Kupferoxyd; das Chlorbaryum schien sogar die Harngährung begünstigt zu haben. Ein wichtiges Moment für die Harnconservirung ist die Hintanhaltung der Schimmelbildung.

Proskauer.

Ueber die chemische Thätigkeit einer Reincultur von Bacterium aceti von A. J. Brown (*Chem. Soc.* 1886. I, 172—187). Bacterium aceti, nach einer Combination der Methoden von Klebs und von Nägeli gezüchtet, oxydirt Aethylalkohol (sterilisirte Hefeflüssigkeit mit 5 pCt. Alkohol) bei 28° zu Essigsäure. Eine andere flüchtige Säure entsteht nicht; dagegen eine Spur einer nicht flüchtigen Säure, wahrscheinlich Bernsteinsäure, und, wenn der Luftzutritt beschränkt war, eine Spur Aldehyd. Ist kein Alkohol mehr vorhanden, so wird die Essigsäure von Bacterium aceti vollständig in Kohlensäure und Wasser verwandelt. Die Resultate stimmen vollständig mit den von Pasteur 1864 erhaltenen überein. Aus Normalpropylalkohol wird nur Propionsäure und eine Spur einer nicht flüchtigen Säure erhalten. Methylalkohol wird von Bacterium aceti nicht angegriffen. Auch primärer Isobutylalkohol wird nicht oxydirt. In Gegenwart von Gährungsamylalkohol ist Bacterium aceti überhaupt nicht lebensfähig. Dextrose wird lediglich zu Glucosäure oxydirt (in Uebereinstimmung mit Boutroux, *Compt. rend.* 1880, 236); Rohrzucker wird nicht angegriffen; Mannit wird vollständig oxydirt; das Hauptproduct ist Lävulose, welche auch schon Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* 50, 369) bei der gleichen Einwirkung zu finden glaubte. Lävulose wird nicht weiter angegriffen. Dieses verschiedene Verhalten von Dextrose und Lävulose spricht für die Annahme, dass erstere ein Aldehyd, letztere ein Keton ist (vergl. Kiliani, *diese Berichte* XVIII, 3066). Da Mannit von Bacterium aceti zu Lävulose oxydirt wird, so ist damit auch die Umwandlung von Dextrose in Lävulose gelungen, vorausgesetzt, dass der Mannit, welcher aus Dextrose bei der Behandlung mit Natriumamalgam entsteht, mit dem aus Manna dargestellten identisch ist.

Schotten.

Zur Lehre von der Resorption des Fettes von Herm. Ad. Landwehr (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 361—379). Nach einer Besprechung der über die Bedeutung der Galle für die Resorption des Fettes vorliegenden Litteratur theilt Verfasser seine Anschauungen mit, wonach die zur Resorption des Fettes nöthige Emulsion durch thie-

risches Gummi im Darmkanal bewirkt wird; er spricht sich gegen eine normale Fettspaltung und auch gegen ein eigentliches fettspaltendes Ferment im Pankreas aus, ohne eigene Versuche hierüber mitzutheilen. Thierisches Gummi (*diese Berichte* XVI. 2935) findet Verfasser weit verbreitet im Thierkörper, zum Theil frei resp. mit Kalk verbunden, zum Theil in Verbindung mit einem Globulin im Mucin; letztere Verbindung würde nach Landwehr aus einem grösseren Eiweissmolekül entstehen. Aus Pankreas stellt Verfasser das Gummi folgendermassen dar: Die zerkleinerte Drüse wird mit destillirtem Wasser auf dem Wasserbade digerirt, dann einige Minuten gekocht, das Extract filtrirt, auf dem Wasserbade eingeeengt, mit Natriumsulfat gesättigt und nach schwachem Ansäuern mit Schwefelsäure aufgekocht, nach dem Erkalten filtrirt, mit concentrirter Kupfersulfatlösung versetzt (so viel, dass beim Kochen einer alkalisirten Probe keine Schwärzung stattfindet), und die Lösung in überschüssige, verdünnte Natronlösung eingegossen. Der entstandene Niederschlag wird sorgfältig gewaschen, an der Luft getrocknet, durch wenig concentrirte Salzsäure zerlegt und das Gummi aus der Lösung durch Alkohol ausgefällt. Bei 120° getrocknet, enthielt dieses Gummi Kohlenstoff 44.12 und 44.09 pCt. ($C_6H_{10}O_3$ verlangt 44.4 pCt.) und Wasserstoff 6.24 und 6.31 pCt. (verlangt 6.17 pCt.). Durch Kochen mit Wasser verlieren die thierischen Gummilösungen ihre schleimige Beschaffenheit. — Das Mucin der Galle enthält kein Kohlehydrat (*diese Berichte* XVI. 2934), daher giebt es nach dem Kochen mit Säuren keine Kupferoxyd reducirende Substanz. Dieses Verhalten erklärt Verfasser durch eine zersetzende Wirkung der Galle auf das in den Gallenwegen sich derselben beimengende gewöhnliche Mucin; das Gummi wird in Freiheit gesetzt, während das Globulin sich mit den Gallensäuren verbindet. Dieselbe Einwirkung erleidet nach Landwehr das Mucin des Darmschleims. Auch der Magensaft zerlegt das Mucin, wie Verfasser in Uebereinstimmung mit einer Vermuthung Hoppe-Seyler's (*Physiologische Chemie* S. 191) fand; daher findet sich im Magen thierisches Gummi. — Schüttelt man Galle oder eine mit 1 pCt. Soda aus Submaxillardrüsen gewonnene Mucinlösung mit etwas Fett, so tritt keine dauernde Emulgirung ein, wohl aber, wenn Mucinlösung, der etwas Fett zugesetzt war, mit Galle versetzt wird; es bilden sich ohne Schütteln kleine Fetttropfen (2--10 μ), welche sich mehrere Tage lang halten. In der Milch gab Ritthausen (*Journ. f. pr. Chem.* N. F. 15, 329) eine dextrinartige Substanz an; nach Verfasser handelt es sich auch hier um thierisches Gummi.

Hertel.

Ueber den Einfluss des Sauerstoffs auf Gährungen von Eduard Buchner (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 380--415). Buchner kritisirt die Versuche Pasteur's, welche beweisen sollen, dass die

Gährwirkung der Sprosshefe im umgekehrten Verhältniss zum Sauerstoffzutritt steht (*Etudes sur la bière* 1876) und welche die Grundlage der Pasteur'schen Gährungstheorie bilden. In Pedersen's Versuchen¹⁾ wurden allerdings bei Luftzufuhr von der Gewichtseinheit untergähriger Bierhefe weniger flüchtige Producte gebildet, als bei Luftabschluss, doch beobachtete Nägeli²⁾ bei Ausschluss der Hefevermehrung in Versuchen mit Rohrzuckerlösungen (ohne weitere Nährstoffe), dass die mit Sauerstoff gährende Hefe die gährtüchtigere war. Der Einfluss des Sauerstoffs auf Spaltpilzgährungen wurde vom Verfasser geprüft, indem er gleichartige, in einem Schüttelapparat im Brütkasten bei 37° stehende Gährungsgemische entweder mit Sauerstoff oder mit Wasserstoff durchspülte und gleichzeitig eine nicht geschüttelte Controlportion im Brütkasten aufstellte. Zu diesen Versuchen diente *Bacterium Fitz*³⁾ aus ungekochtem Heuinfus in einer Lösung von 2 pCt. Fleischextract und 5 pCt. Glycerin unter Zugabe von Calciumcarbonat rein gezüchtet. In den Versuchen dienten je 200 ccm einer sterilisirten Nährlösung, welche 5 pCt. Glycerin, 0.5 pCt. Fleischextract und 2 g Calciumcarbonat enthielt. Nach 29 Stunden wurde der Versuch abgebrochen und das in dieser Zeit vergohrene Glycerin (nach Clausnitzer, (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 20, 58) sowie die gebildete Kohlensäure bestimmt, auch eine Zählung der Pilze nach Aussaat von Proben der verschiedenen Portionen in Gelatine vorgenommen. Es fanden sich in der Wasserstoffportion (B) 13.5, in der Controlportion (C) 31.2 pCt. der in der Sauerstoffportion (A) vorhandenen Pilzzahl; in B war 64.8, in C 72.6 pCt. des in A vergohrenen Glycerin zersetzt worden, es war also die Vermehrung der Pilze sowie die Vergährung des Glycerin durch den Sauerstoff begünstigt worden; dabei wurde die Gährthätigkeit des einzelnen Pilzes bei Anwesenheit von Sauerstoff geringer. Die Kohlensäureentwicklung, welche nicht nur aus dem Gährungssubstrat, sondern auch aus dem Calciumcarbonat stammte, war ungefähr proportional der Glycerinzersetzung, denn B entwickelte 58.7 pCt. der in A entwickelten Kohlensäure. Ein anderer Heupilz, der Glycerinbutylbacillus (Buttersäureferment?) diente zur Untersuchung der Frage, ob der Sauerstoffzutritt den Eigenbewegungen der Spaltpilze entgegenwirkt; Ver-

¹⁾ Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet. Kopenhagen 1848, 1879, p. 88.

²⁾ Theorie der Gährung. München 1879.

³⁾ Früher als Glycerinäthylbacterie bezeichnet, ein unpassender Name, da auch andere Spaltpilze Glycerin hauptsächlich unter Bildung von Aethylalkohol vergähren. Nähere Charakterisirung in C. von Nägeli's Untersuchungen über die niederen Pilze. München 1881 durch Hans Buchner, p. 220. Vergl. Fitz, *dis. Berichte* IX, XV, 877, XVI, 847.

fasser beantwortet dieselbe in negativem Sinne, auch fand er die Gährkraft dieses Bacillus durch Sauerstoff nicht beeinträchtigt.

Hertter.

Ueber die Schicksale des Schwefels beim Keimen der Erbsen von G. Tammann (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 416—419). Nach E. Schulze (*Landwirthschaftl. Versuchsstat.* 19, 172, 1876) vermehrt sich die Schwefelsäure der Lupinen beim Keimen, nach O. Kellner (*l. c.* 17, 415, 1874) wird dagegen in keimenden Erbsen Schwefelsäure reducirt. (Ersterer fällte in salzsaurer, letzterer in durch Barythydrat alkalischer Lösung.) Verfasser bekam aus gelben Erbsen beim Schmelzen mit Natron und Salpeter im Mittel 0.359 pCt. Schwefelsäureanhydrid, aus dem mit Tannin gereinigten mit Barythydrat ausgefüllten Heisswasserauszug derselben 0.075 pCt., es war also etwa der fünfte Theil des Schwefels als Schwefelsäure zugegen. Bei der Keimung nahm die Schwefelsäure zu; die 24 Stunden geweichten Erbsen enthielten während des Keimens auf über Glascshalen gespannten paraffinirten Netzen nach 25 Tagen im Dunkeln 0.191 pCt. Schwefelsäureanhydrid, im Hellen 0.152 pCt. (bezogen auf ihr ursprüngliches Gewicht). Aus den von dem Baryumsulfat abfiltrirten alkalischen Extracten wurde durch Kochen mit Salzsäure ein zweiter Baryumsulfatniederschlag erhalten, entsprechend den Aetherschwefelsäuren. Derselbe war sehr unbedeutend bei den ungekeimten Erbsen, sowie bei den im Dunkeln gekeimten; bei den im Hellen gekeimten entsprach er 0.019 pCt. Schwefelsäureanhydrid (in Procenten des ursprünglichen Gewichts). — Auch die Phosphorsäure nahm, entgegen den Angaben von Kellner in den etiolirten Keimlingen zu, von 0.324 pCt. Phosphorsäureanhydrid stieg sie in 12 Tagen auf 0.443 pCt.

Hertter.

Zur Kenntniss des Vorkommens von Allantoin, Asparagin, Hypoxanthin und Guanin in den Pflanzen von E. Schulze und E. Bosshard (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 420—444). J. Borodin¹⁾ wies mittels mikrochemischer Reactionen nach, dass bei vielen Holzgewächsen die jungen Triebe besonders dann sehr reich an Asparagin werden, wenn sie sich an Zweigen entwickeln, welche man vom Stamme abgetrennt und mit dem unteren Ende in Wasser gestellt hat. Schulze und Barbieri²⁾ fanden in den so zur Entwicklung gebrachten Trieben von *Platanus orientalis* reichlich Asparagin. Verfasser wiesen diese Substanz auch in den Trieben von *Acer pseudoplatanus* und *Acer campestre*, ferner von *Betula*

¹⁾ Botanische Zeitung 1878, p. 802.

²⁾ Journ. f. pr. Chem. N. F. 25, 145.

alba, *Fagus silvatica*, *Tilia parvifolia*, *Populus nigra*, *Vitis vinifera* nach. Auch in der im October und November untersuchten Rinde von mittelstarken an den Bäumen gewachsenen Zweigen von *Platanus* fand sich Asparagin, nicht in der Rinde von Eichen, Eschen und Linden. Nach Borodin's Anschauung findet in den in Wasser cultivirten Pflanzen Zerfall von Eiweissstoffen statt; die dabei entstehenden stickstoffhaltigen Zersetzungsproducte werden nicht zu Eiweiss regenerirt, weil es an den dazu nöthigen stickstofffreien Stoffen mangelt, und sie häufen sich deshalb an. Verfasser bringen einen Beleg für diese Anschauung. Die oberirdischen Theile junger Gras- und Haferpflanzen, aus welchen kein Asparagin erhalten werden konnte, und die junger Rothkleeplanzen, welche nur 0.25 g pro Kilogramm lieferten, wurden mit den abgeschnittenen Stengeln in Wasser gesteckt und etwa eine Woche lang in einem dunkelen Zimmer gehalten. Jetzt enthielten dieselben reichlich Asparagin; aus 900 g Haferpflanzen wurden 3.1 g, aus 800 g Rothklee 1.7 g erhalten. Die nach Sachsse (Kochen mit Salzsäure) erhaltenen Ammoniakmengen liessen für die Haferpflanzen (unter Annahme der Abwesenheit anderer Amide) ein Anwachsen des Asparagin von 0.816 pCt. bis zu 9.10 pCt. berechnen. (Allantoin war nicht nachzuweisen.) Die Analyse nach Stutzer¹⁾ ergab folgende, auf die Trockensubstanz der Pflanzen berechnete Resultate:

	Rothklee		Hafer	
	a	b	a	b
Gesamtstickstoff	4.11 pCt.	4.37 pCt.	4.12 pCt.	4.50 pCt.
Stickstoff der Proteinstoffe . . .	3.22 »	2.47 »	3.51 »	1.46 »
Differenz (Stickstoff der Amide etc.) .	0.89 »	1.90 »	0.61 »	3.04 »

Gegenüber den unmittelbar nach der Entnahme vom Felde getrockneten Pflanzen (a) zeigten demnach die 8 Tage lang in Wasser cultivirten (b) eine beträchtliche Abnahme des Proteïn- und eine entsprechende Zunahme des Amidstickstoffs. — Schulze und Barbieri (l. c.) fanden in den in Wasser gezogenen Platanentrieben neben dem Asparagin noch Allantoin, welches auch in den unter normalen Verhältnissen gewachsenen Platanenblättern vorhanden war (0.25 g in 440 g, wie es scheint ohne Asparagin). Allantoin fand sich ferner in den in Wasser gewachsenen Trieben von

¹⁾ Journ. f. Landwirtschaft 28, 103. Die Extracte werden durch Erhitzen mit Kupferoxydhydrat von den Eiweissstoffen befreit. Verfasser machen darauf aufmerksam, dass dabei Xanthinkörper (Hypoxanthin, Guanin) mit gefällt werden können.

Acer pseudoplatanus (0.5 g neben 5.0 g Asparagin pro Kilogramm) und *Acer campestre*, nicht in den Trieben der anderen oben genannten Pflanzen. Es fand sich auch in der Rinde von *Aesculus hippocastanum* (hier neben Aesculin) und von *Acer pseudoplatanus* (ca. 0.5 g pro Kilogramm), nicht in den übrigen untersuchten Rinden. Etiolirte Lupinen- sowie Kürbiskeimlinge enthielten keine nachweisbaren Mengen Allantoin; da aber eine empfindliche Methode des Nachweises fehlt, so ist das Vorkommen kleiner Mengen nicht ausgeschlossen. — Verfasser verfahren in der Regel folgendermaassen: Die Pflanzentheile wurden zerkleinert, mit heissem Wasser extrahirt, das Extract mit Bleiessig ausgefällt, die filtrirte Lösung mit Quecksilberoxydnitrat in schwachem Ueberschuss versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die so erhaltene Lösung wurde mit Ammoniak neutralisirt und zur Krystallisation eingeengt. Die Quecksilberfällung kann Asparagin und Glutamin, ferner Allantoin, Hypoxanthin, Guanin, Tyrosin enthalten. Die Ausfällung von Allantoin durch Silbernitrat und Ammoniak gelingt nicht bei Anwesenheit grösserer Mengen von Asparagin; die Trennung geschah durch Sättigen der wässerigen Lösung in der Hitze mit Kupferoxydhydrat.¹⁾ Beim Erkalten (ev. nach Einengen) der Flüssigkeit scheidet sich die Asparaginkupferverbindung ab, welche abfiltrirt und mit heissem Wasser gewaschen wird. Aus dem Filtrat, welches durch Schwefelwasserstoff entkupfert wird, krystallisirt das Allantoin aus, während noch eine geringe Asparaginmenge in Lösung bleibt. — Das Vorkommen von Xanthinkörpern in den Quecksilbernitratniederschlägen der Pflanzenextracte wurde fast ausnahmslos constatirt, doch wurde nicht festgestellt, ob dieselben präformirt in den Pflanzen vorhanden waren. Meist handelt es sich um Hypoxanthin und Guanin, während Xanthin ganz oder fast ganz fehlte; letzteres konnte aber in die Bleiessigniederschläge eingegangen sein. Die Xanthinkörper fanden sich in Lupinenkeimlingen (G. Salomon, *Verh. d. physiol. Ges.* Berlin 1880—81), Kürbiskeimlingen, in jungen Kartoffelknollen, Zuckerrüben, in den oben erwähnten Trieben von Ahorn und Platane, in der Platanenrinde, ferner in jungem Gras, Rothklee und Hafer sowie in jungen Wickenpflanzen. Aus den Quecksilberniederschlägen, welche in den wässerigen Extracten junger Rothklee- und Wickenpflanzen erhalten wurden, gewannen Verfasser einen neuen stickstoffreichen Körper, welcher sich anfangs amorph, später krystallinisch in feinen, seidenglänzenden Nadeln ausschied. Er löst sich sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser. Die wässerige Lösung (welche neutral

¹⁾ Vielleicht geht etwas Allantoin hierbei verloren.

reagirt) wird nicht gefällt durch Bleiessig und Kupferacetat, dagegen durch Mercurinitrat, Phosphorwolframsäure und Silbernitrat. Der Silberniederschlag löst sich, freilich nicht ganz leicht, in Ammoniak. Dieser Körper liefert beim Erhitzen mit Salzsäure Guanin.

Herter.

Ueber die Kraftvorräthe der Nahrungsstoffe von P. Danilewsky (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 36. 230—252). Verfasser theilt Werthe für die Verbrennungswärme von Nahrungsstoffen mit, welche derselben beim Verbrennen mit Kaliumchlorat und Mangansuperoxyd im Calorimeter nach Frankland-Stohmann erhalten hat, und welche zum Theil bereits früher publicirt sind. Es wurde nicht die äusserste Genauigkeit angestrebt, bei Berechnung auf ein Molekül können die Fehler nach Verfasser ± 2 bis 3 pCt. betragen. Näheres über Verfahren und Anbringung von Correcturen im Orig. Folgende Mittelwerthe wurden für je 1g getrocknete Substanz erhalten.

Cascin	5855 Cal.	Blutfibrin	5772 Cal.
Pepton	4876 >	Pepton (Drechsel)	4914 >
Chondrin	4909 >	Keratin	5415 >
Liebig's Fleischextract	3216 >	Harustoff	2537 >
Fett	9686 >	Rohrzucker	4176 >
Diastase (pflanzl.)	4086 >	Hefe	4412 >
Rindfleisch (mager)	5724 >	Froschmuskel	5537 >
Hundehirn	7139 >	Kuhmilch	5733 >
Kartoffel	4234 >	Roggenbrod	4471 >
Reis	4806 >	Hafer	5107 >
Buchweizenmehl	4288 >	Mais	5188 >
Weizenmehl	4469 >	Wiesenheu	4355 >
		Legumin	5573 Cal.
		Pflanzenfibrin	6231 >
		Glutin (Hausenblase)	5493 >
		Elastin	5776 >
		Menschenharn	1524 >
		Anthrachinon	7140 >
		Rindfleisch (entfettet)	5431 >
		Rindsblut	5900 >
		Frauenmilch	4837 >
		Weissbrod	4351 >
		Erbsen	4889 >
		Kopfkohl	4116 >
		Kleberstoffe	6141 >

Verfasser stellt Betrachtungen und Berechnungen an über das Verhältniss zwischen Wärmebildung und Sauerstoffaufnahme, sowie zwi-

sehen Wärmebildung und Kohlensäureausscheidung, auch bespricht er die Wärmebildung in den Muskeln. Indem er die Verbrennungswärmen für Casein = 5950, für Fett = 9842 und für Stärke = 4479 annimmt, stellt er folgende Tabelle auf:

Isodynamie Nahrungsstoffe.

	Fett	Stärke	Trauben- zucker	Rohr- zucker	Cellulose	Pepton	Fleisch- extract
100 g Casein . . .	61	133	151	142	133	121	135
100 g Fett	—	220	250	236	221	201	224
100 g Stärke . . .	46	—	114	107	100	92	102

Hertter.

Ueber den Einfluss des Alters auf die Wirkung des Strychnins von Ferd. Aug. Falck (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 36, 285—308). Die Versuche des Verfassers an Mäusen bestätigen vollkommen die an Kaninchen (*diese Berichte* XVIII, 123) erhaltenen Resultate. Die Empfindlichkeit gegen die Wirkung von Strychnin-nitrat (subcutan injicirt) ist auch bei den neugeborenen Mäusen sehr gering, sie nimmt von der Geburt an schnell zu bis zum 15. Lebens-tag (bei Kaninchen bis zum 10.); für Mäuse dieses Alters stellt sich die Krampfdosis pro kg nur zu 48.6 pCt. der Dosis für Erwachsene. Vom 15. Tage an nimmt diese hohe Empfindlichkeit gegen Strychnin wieder ab bis zum 90. Tage (bei Kaninchen bis zum 60.), wo der Normalwerth erreicht wird. Diese Schwankungen hängen zusammen mit den Entwicklungszuständen des Nervensystems. Zunächst nimmt die Erregbarkeit zu, allmähig entwickeln sich aber die Reflexhemmungsmechanismen, welche dem Ausbruch der Krämpfe entgegenwirken. Meerschweinchen, welche eine längere Schwangerschaftsdauer haben, zeigen bereits bei der Geburt die grösste Empfindlichkeit gegen das Strychnin und erreichen bis zum 100. Tage den den Erwachsenen zukommenden geringeren Empfindlichkeitsgrad. Was die Höhe der tödlichen Dosis pro kg betrifft, so nimmt dieselbe beim Meerschweinchen von der Geburt an mit dem Alter zu. Dagegen besitzt die Maus wie das Kaninchen im jugendlichen Alter eine bedeutende Resistenz gegen die tödliche Wirkung des Strychnins, welche mit zunehmendem Alter schnell abnimmt, um ungefähr vom 14. Tage ab einer schnell wachsenden und erst gegen den 100. Tag vollständig verschwindenden Ueberempfindlichkeit Platz zu machen. Folgende Tabelle, welche für die drei Versuchsthiere in Sekunden die Zeit der Erstickung unter Wasser anzeigt, zeigt den Zu-

sammenhang der Resistenz gegen die Strychninwirkung mit der gegen die Erstickung.

	Neugeboren	10 Tage	20 Tage	30 Tage
Kaninchen	1620 Sec.	330 Sec.	195 Sec.	157 Sec.
Maus	1450 »	300 »	42.4 »	42.4 »
Meerschweinchen . . .	243 »	109 »	100 »	100 »

Herter.

Analytische Chemie.

Ueber die Bestimmung des Schwefels in Pyriten von G. Lunge (*Journ. Soc. of Chem. Ind.* 4, 724).

Ueber einen neuen Apparat zur Bestimmung des Wasserstoffsperoxyds von Maurice de Thierry (*Compt. rend.* 102, 611 bis 613). In dem vom Verfasser beschriebenen und durch Zeichnung erläuterten Apparat wird die fragliche Wasserstoffsperoxydlösung mit Braunstein zusammengebracht und der entwickelte Sauerstoff mittelst einer graduirten Glocke aufgefangen und gemessen. Schenel.

Ueber Trennung und Bestimmung des Kupfers, Cadmiums, Zinks, Cobalts u. s. w. von Ad. Carnot (*Compt. rend.* 102, 621 bis 624). Aus der mit Salzsäure versetzten Lösung wird durch Ammoniumhyposulfit das Kupfer als Sulfür und darnach aus dem Filtrat das Cadmium mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium abgetrennt. Zur Trennung des Zinks vom Cadmium wird die mit Ammoniak neutralisirte Lösung mit überschüssigem Salmiak (60 Theile auf 1 Theil Metall) und dann mit Oxalsäurelösung versetzt und einige Minuten aufgeköcht; die Hauptmenge des Zinks fällt als Oxalat aus und wird mit Salmiak ausgewaschen; im Filtrat wird nach Ansäuern mit Oxalsäure alles Cadmium als Sulfid durch Ammoniumhyposulfit niedergeschlagen und aus dem Filtrat vom Cadmiumsulfid der Rest des Zinks mit Schwefelwasserstoff gefällt. Gabriel.

Bestimmung des Chroms von Vignal (*Bull. soc. chim.* 45, 171—177). Salpetersaures oder schwefelsaures Chromoxyd wird in concentrirter heisser Lösung durch festes oder in 2 procentiger Lösung

befindliches Kaliumpermanganat vollständig in Chromsäure übergeführt; ein Ueberschuss an Permanganat scheidet sich mit dem durch Reduction entstandenen Manganoxydul als Hyperoxyd aus. Die durch Asbest filtrirte Lösung wird mit Eisenoxydulsalz titirt.

Gabriel.

Ueber eine Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs mittelst Kupferoxydasbest von E. Lippmann und F. Fleissner (*Monatsh. f. Chem.* 7, 9—19). In einem 70 cm langen, 1.5—2 cm weiten Verbrennungsrohr wird eine 20 cm lange Schicht Asbest, welcher zuvor mit gefällttem Kupfer durchgeschüttelt ist und zwischen zwei Pfropfen aus Tressensilber liegt, unter Durchleiten von Luft resp. Sauerstoff geglüht zur völligen Oxydation des Kupfers. Nach dem Erkalten bringt man vor den Asbest eine 5 cm lange Schicht Bleisuperoxyd. Nunmehr wird in einem Kopfer'schen, von den Verfassern etwas modificirten Ofen (s. Zeichnung im Original) der vordere Theil des Rohres auf Rothgluth, das Bleisuperoxyd auf 150 bis 200° erhitzt und Sauerstoff durchgeleitet, dann das Schiffchen mit der Substanz hinter die Asbestschicht gestellt und mittelst eines Brenners erhitzt u. s. w. Feste Körper mischt man im Schiffchen mit Bleichromat, leicht flüchtige Flüssigkeiten werden in ein Kügelchen, schwer flüchtige in das Schiffchen gebracht, Cyanverbindungen mit einem Gemisch von 1 Theil Kaliumbleichromat und 10 Theilen Bleichromat gut gemengt. Die Verbrennung ist in 1½ Stunden beendet. Die angeführten Beleganalysen — es wurden auch stickstoff-, schwefel- und halogenhaltige Verbindungen verbrannt — zeigen befriedigende Zahlen.

Gabriel.

Die schwedische Methode zur Untersuchung arsenikhaltiger Gegenstände von Albert Atterberg (*Rep. analyt. Chem.* 5, 200 bis 202). Verfasser schlägt eine Vereinfachung des in Schweden amtlich vorgeschriebenen Untersuchungsverfahrens auf Arsenik vor, welche darin besteht, das Arsen durch Destillation mit Salzsäure und Ferrosulfat überzutreiben, das erhaltene Destillat mit Salpetersäure einzudampfen, den Rückstand in wenig Wasser aufzulösen und mit einer genügenden Menge Silbernitrat zu versetzen. Wenn eine Fällung von Silberarseniat nicht gleich eintritt, verdunstet man wieder zur Trockne. Die charakteristische Farbe des Silberarseniats tritt dann ganz scharf hervor. Die Anwesenheit organischer Substanzen im Rückstand ist ohne Einfluss auf die Reaction.

Proskauer.

Ueber den Alkaloidgehalt des Extractum Belladonnae Pharm. Germ. II von Hermann Kunz (*Arch. Pharm.* [3] 23, 701 bis 707)¹⁾. Der vom Verfasser geführte Nachweis des Cholins im Extractum Belladonnae (auch Extr. Hyoscyami) lässt die Mayer'sche

¹⁾ S. a. diese Berichte XIX, 101.

Methode der Alkaloidbestimmung durch Ausfällung der wässrigen Extractlösungen mit Kaliummercurijodid als völlig unbrauchbar erscheinen. Fällungen des Atropins mittelst Alkalien oder deren Carbonaten steht die Löslichkeit desselben in diesen hindernd entgegen, ebenso sind directe Fällungen des Atropins durch Goldchlorid, Platinchlorid, Phosphor-, Wolfram- und Molybdänsäure und Jodjodkalium in Folge der gleichzeitigen Mitfällung des Cholins a priori unausführbar. Ausserdem macht bei den meisten der genannten Fällungsmittel die Beschaffenheit der Niederschläge die Fällungsmethode für die quantitative Alkaloidbestimmung unbrauchbar. — Das vom Verfasser empfohlene Verfahren ist folgendes: Die mit dem gleichen Gewichte kalten Wassers hergestellte Extractlösung wird mit dem 10fachen Volum 96procentigen Alkohols versetzt und die Lösung nach dem Absetzen des Niederschlages filtrirt. Die ausgefällten Massen werden 4- oder 5mal der nämlichen Behandlung unterworfen, bis der Alkohol keine Alkaloidreaction mehr giebt und der anfangs klebrige Niederschlag pulvrig wird. Die in Alkohol unlöslichen Bestandtheile betragen bei den einzelnen Extracten 14—34 pCt. — Aus den vereinigten alkoholischen Filtraten wird der Alkohol bei 50—60° im Vacuum abdestillirt, die restirende, alkoholfreie, syrupöse Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat alkalisirt, und aus letzterer durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether das Alkaloid entfernt. Die letzten Spuren in der Flüssigkeit noch zurückgebliebenen Alkaloids werden schliesslich durch mehrmaliges Ausschütteln mit Chloroform gewonnen. Aus den Alkaloidlösungen wird der Aether bei 40°, das Chloroform unter Hindurchleiten eines getrockneten schnellen Wasserstoffstromes bei einer nicht 50° übersteigenden Temperatur vertrieben. Die vereinigten Aether- und Chloroformrückstände werden zur Entfernung noch vorhandenen Chlorophylls, Fettes u. s. w. so lange mit durch Schwefelsäure schwach angesäuertem Wasser erschöpft, bis einige Tropfen des Filtrats mit Kaliummercurijodid absolut keine Alkaloidreaction mehr erkennen lassen. Dieser Lösung wird nach dem Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaction der Alkaloidgehalt durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen. Nach dem Abdestilliren des letzteren und Verdunsten der letzten Spuren Feuchtigkeit hinterbleiben die Basen in Form einer gelblichen, gummiartigen, mehr oder weniger mit Krystallen von Atropin durchsetzten Masse, welche über Schwefelsäure bis zur Gewichtconstanz getrocknet werden.

Prokauer.

Bericht über Patente

von Arthur Lehmann.

Allgemeine Verfahren. Adolph Andreas Friedrich Gontard in Mockau, Kreis Leipzig. Verfahren und Einrichtung zur Reinigung von Rauchgasen, Luft u. dergl., sowie zur Wiedergewinnung von Verbrennungsproducten. (D. P. 34324 vom 9. Juni 1885. Kl. 40.) Die Gase werden an feststehenden, verticalen, von Wasser oder Lösungen berieselten Flächen oder an rotirenden und zur Hälfte in Wasser od. dgl. eintauchenden Scheiben vorbeigeführt, damit die in den Gasen suspendirten Partikel an den nassen Flächen hängen bleiben oder von der Flüssigkeit absorbirt werden.

Apparate. Solvay & Co. in Brüssel. Ofen mit Wärmewiedergewinnung durch Circulation eines feuerbeständigen Materials. (D. P. 34690 vom 6. August 1885. Kl. 12.) Während bei den gewöhnlichen Regenerativöfen die zur Wärmewiedergewinnung dienenden feuerfesten Materialien fest liegen und die heissen bezw. kalten Gase über dieselben geleitet werden, soll bei diesem Ofen das feuerbeständige Material, welches aus Stücken beliebiger Gestalt bestehen kann, selbst circuliren. Der Ofen besteht in seinem oberen Theil aus drei Kammern *BA B*, die sich unten zu einer gemeinsamen Kammer *D* vereinigen. Die centrale Kammer *A* dient zur Einführung des mit heisser Luft zu behandelnden Körpers, die beiden seitlichen Kammern *B* sind zur Aufnahme des mit Koks gemischten feuerfesten Materials bestimmt. Wird nun in den unteren Theil der gemeinsamen Kammer *D* Luft geleitet, so erwärmt sich dieselbe an den in *D* enthaltenen Massen und gelangt nach *A*, um auf dessen Inhalt zu wirken, während ein anderer Theil in *BB* eintritt, um den Koks zu verbrennen und das feuerfeste Material hoch zu erhitzen. Das letztere tritt in *D* ein und mischt sich mit dem aus *A* austretenden Reactionsproduct; beide werden, nachdem sie ihre Wärme abgegeben haben, unten aus *D* entleert, während *BA B* continuirlich von oben beschickt werden. In dem Falle, dass der Körper in *A* mit einem anderen Gase als mit Luft behandelt werden soll, wird dieses Gas unten in *D* eingeleitet, während die zur Verbrennung des Koks dienende Luft unten in *BB* direct eingeführt wird. Man kann auch unter Fortlassung des Koks nur feuerfestes Material in *BB* geben und dann unten in *BB* Generatorgase leiten.

A. R. Pechiney & Co. in Salindres (Dép. Gard, Frankreich).
Oberflächenecondensator bezw. -Kühler für metallangrei-
fende Gase und Dämpfe. (D. P. 34397 vom 31. Mai 1885. Kl. 12.)
Der Apparat ist besonders zur Abkühlung von freiem Chlorgas und
Salzsäuredampf oder einer Mischung derselben mit anderen dampf-
oder gasförmigen Substanzen bestimmt. Er besteht aus einem Thurme,
welcher im Innern horizontale oder schwach geneigte Glasröhren ent-
hält. Die Röhren reichen zu beiden Seiten bis über die Außenfläche
des Thurmes hinaus und sind hier mit Kautschukschläuchen versehen,
von denen die einen an die Kühlwasserzuleitungsrohre angeschlossen sind,
die anderen in Abflussrinnen tauchen. Dadurch, dass die Röhren oder
die Abflussschläuche etwas ansteigen, werden die Röhren beständig
voll mit Kühlwasser gehalten. Jede zerbrochene Röhre kann leicht
gegen eine neue ausgewechselt werden.

A. Büttner und C. Meyer in Uerdingen. Apparate zum
Eindicken und Eintrocknen breiiger Flüssigkeiten. (D. P.
34031 vom 16. December 1884. Kl. 62.) Der Eindampfapparat
hat einen Herd, der durch Wehre in Abtheilungen getheilt ist. In
diesen läuft die einzudampfende Flüssigkeit herab; zugleich liegen
darin Plattensysteme, welche beständig aus der Flüssigkeit herausge-
hoben und wieder in dieselbe eingetaucht werden, um die Einwirkung
der über die Flüssigkeit hinwegstreichenden heißen Gase zu vermehren.
Der Trockenapparat besteht aus paarweise verbundenen cylindri-
schen Trockenmulden. In diesen drehen sich Schaufelwellen, deren
Schaufeln mit Zähnen besetzt sind, welche durch die Zähne einer Zahn-
stange hindurchschlagen. Letztere wird während jeder Umdrehung der
Schaufelwelle um eine Zahntheilung verschoben, worauf eine Schaufel
mit versetzten Zähnen die dabei abgeschabten Ablagerungen entfernt.

Charles Schanck Bradley in Yonkers (New-York, V. S. N. A.)
Elektricitäts-Accumulator. (D. P. 34454 vom 25. Februar 1885.
Kl. 21.) Zwischen zwei über einander liegenden Kohlenelektroden be-
findet sich eine Bromzinklösung. Durch einen elektrischen Strom wird
an der oberen Elektrode Zink und an der unteren Brom abgeschieden;
letzteres löst sich in dem Bromzink und bleibt vermöge seines größe-
ren specifischen Gewichtes unten. Der so geladene Accumulator kann
nun zur Elektricitäts erzeugung dienen, indem man die Elektroden
leitend miteinander verbindet. Wenn der Strom nicht geschlossen ist,
wird das Zink nicht wesentlich von dem Brom angegriffen.

A. Krüss in Hamburg. Compensations-Photometer.
(D. P. 34627 vom 20. Juni 1885. Kl. 42.) Das Compensations-
Photometer hat den Zweck, den Farbenunterschied zwischen zwei ver-
schiedenfarbigen Lichtquellen, deren Helligkeit mit einander verglichen

werden soll, zum Teil zu compensiren. Dieses wird dadurch erreicht, dass die eine der beiden Flächen des Photometerschirmes (mit dem Fettfleck) wie gewöhnlich direct durch die Strahlen der zu messenden Lichtquelle beleuchtet wird, während die andere Fläche mittels eines Spiegels durch einen bekannten Teil derselben Strahlen erhellt wird, zu welchen dann durch directe Bestrahlung soviel Licht von der Vergleichslichtquelle hinzugemischt wird, dass die Beleuchtung der beiden Flächen gleich ist.

Metalle. H. de Grouilliers in Springe bei Hannover. Verfahren zur Darstellung von Aluminium aus Chloraluminium unter Anwendung von Druck. (D. P. 34407 vom 16. Mai 1885. Kl. 40.) Die chemische oder elektrolytische Zersetzung des Chloraluminiums wird in geschlossenen und mit Ventil versehenen Gefässen vorgenommen, um den Schmelzpunkt des Chloraluminiums zu erhöhen und dessen Verflüchtigung zu verhindern.

Charles Henry Théodore Havemann in Paris. Verfahren zur directen Gewinnung metallischen Bleis. (D. P. 34727 vom 30. Mai 1885. Kl. 40.) Während man bisher bei der Reduction von Schwefelblei mittelst Eisens die geschmolzenen Bleierze auf erhitztes Schmiede- oder Gusseisen goss, soll nach dem vorliegenden Verfahren geschmolzenes Eisen auf die Bleierze gegossen werden. Man kann dabei z. B. die Bleierze in einer geneigten Rinne lagern und das geschmolzene Eisen am oberen Ende in die Rinne giessen. Das Reactionsproduct fliesst unten in einen Behälter, auf dessen Boden sich das metallische Blei sammelt.

Frau Natalie Schliephacke in Harzburg. Neuerung in der Herstellung von Metalllegirungen. (D. P. 34715 vom 29. October 1884. Kl. 40.) Zu Schwermetallen und Schwermetalllegirungen werden Schwefelverbindungen von Kalium, Natrium, Lithium, Baryum, Strontium oder Calcium hinzugesetzt, um widerstandsfähige und lebhaft gefärbte Metalllegirungen zu erhalten. Vorzugsweise wird Schwefelstrontium mit Kupfer legirt, wodurch ein Product von gold-ähnlicher, unveränderlicher Färbung entsteht. Zu dem Zwecke schmilzt man Zink mit 8 bis 15 pCt. calcinirtem Schwefelstrontium zusammen und lässt die Legirung erkalten. Von derselben setzt man geschmolzenem Kupfer hinzu. Man kann aus der so erhaltenen Legirung jede beliebige Menge Zink durch Cupoliren wieder entfernen. — Bei Anwendung von Schwefelalkalien soll unter heftiger Reaction der Schwefel sich mit einem Theil des Schwermetalles verbinden, während das Alkalimetall im Entstehungszustande sich mit dem Rest des Schwermetalles legirt (vergl. E. P. 15644/84, Ref. S. 151).

J. S. und F. T. Mc. Dougall, Chadderton, Manchester. Mit Blei verkleidete Kocher und Kessel. (E. P. 16429 vom 13. December 1884.) Um eine feste Bleiverkleidung zu erhalten, werden Drahtgewebe oder durchlöchernte Bleche innerhalb des Kochers so angebracht, dass sie die Innenfläche ganz bedecken, jedoch etwas davon abstehen. Mit Hilfe eines beweglichen Kernes aus Schmiede- oder Gusseisen wird dann Blei so eingegossen, dass es beide Seiten des zur Verstärkung dienenden Gewebes oder dergleichen bedeckt.

Metalloide. Solvay & Co. in Brüssel. Ofen zur Darstellung von Chlor auf trockenem Wege. (D. P. 34404 vom 28. Juli 1885. Kl. 12.) Der Ofen dient zur Gewinnung von Chlor durch Zersetzen erhitzter metallischer Chloride mittelst heisser Luft. Die Chloride kommen in eine verticale feuerfeste Thourtorte, welche zweckmässig aus Ringstücken zusammengesetzt ist und von aussen erwärmt wird. Die Chloride werden oben zugegeben, und unten wird das zersetzte Material abgezogen. Da die Retorte sehr leicht rissig wird, so ist eine Einrichtung getroffen, um dieselbe ohne Unterbrechung des Processes an der Aussenseite untersuchen und ausbessern zu können. Zu dem Zwecke ist der Untertheil der Retorte und damit diese selbst drehbar und in dem die Retorte umgebenden Schacht ein verticaler und beliebig zu öffnender Schlitz angeordnet. Zur Erkennung und Ausbesserung der Risse wird die Retorte gedreht, wobei man die Ausbesserungen von dem Schlitz aus vornehmen kann.

Leon Quentin Brin und Arthur Brin in Paris. Verfahren und Apparat zur Trennung bezw. Gewinnung von Sauerstoff und Stickstoff aus atmosphärischer Luft. (D. P. 34405 vom 14. Februar 1885. Kl. 12.) Die durch Aetzkalk oder Natriumhydroxyd gereinigte und getrocknete Luft wird durch ein System von Retorten gesaugt, in welchem chemisch reiner, schwammiger Baryt auf 500—600° erhitzt wird. Sobald der Baryt nicht mehr Sauerstoff absorbiert, wird die Luftzufuhr eingestellt und das Retortensystem auf 800° erhitzt; der sich entwickelnde Sauerstoff wird abgesaugt, wobei man den Druck bis auf 68 cm herabgehen lässt. Die Ausdehnung einiger Retorten wird zur automatischen Regulirung der Temperatur benutzt.

Alkalien. Edward William Parnell und James Simpson in Liverpool. Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus dem durch Behandlung der Rückstände des Leblanc-Processes mit Chlorammonium erhaltenen Schwefelammonium. (D. P. 35122 vom 5. Juni 1885. Kl. 75.) Die Chlorammonium-haltende Endlage des Ammoniak-Sodaprocesses wird zunächst in bekannter Weise mit Alkalirückständen vom Leblanc-Process in einem ge-

geschlossenen Gefäss auf ca. 100° C. erhitzt; es bilden sich Chlorecalcium und Dämpfe von Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und Ammoniak, welche kurz als »Schwefelammonium« bezeichnet werden. Die Dämpfe werden nun nach dem neuen Verfahren mit einer Ammoniumbisulfatlösung zusammengebracht, beispielsweise dadurch, dass man sie durch einen Thurm leitet, in welchem eine Lösung von Bisulfat nach unten fließt. Es bildet sich Schwefelwasserstoff und neutrales Ammoniumsulfat. Die Lösung des letzteren wird in einem Bleikessel eingedampft; das trockene Salz wird in einem anderen Gefässe so lange, jedoch nicht über 380°, erhitzt, bis 30—40 pCt. des darin enthaltenen Ammoniaks entweichen. Man erhält so wieder Bisulfat, welches von neuem zur Zersetzung des Schwefelammoniums benutzt wird. Setzt man dem Ammoniumsulfat vor dem Einkochen Alkalisulfat (Kaliumsulfat) hinzu, so kann man durch Erhitzen mehr als 30—40 pCt. Ammoniak austreiben, da sich Alkalibisulfat bildet. Indem man also in einer Sodafabrik die Hälfte der Soda nach Leblanc und die andere Hälfte nach dem Ammoniaksodaverfahren herstellt, kann man die Rückstände beider Fabrikationen in zweckmässiger Weise mit einander aufarbeiten.

J. Young, Milton of Campsie, Stirlingshire. Cyanverbindungen. (E. P. 16046 vom 6. December 1884.) Die Erfindung bezweckt Verbesserungen in dem Verfahren zur Darstellung von Cyaniden, durch Einwirkung stickstoffhaltiger Gase auf eine Mischung von Kohle und Alkalien oder alkalischen Erden bei hoher Temperatur. Hierfür eignet sich besonders ein Apparat, welcher bereits in dem E. P. 11553/1847 beschrieben ist, doch soll zur Verhinderung der Corrosion die Abtheilung der Retorten, in welcher das Cyanid gebildet wird, aus einer basischen oder nicht sauren Substanz gebildet werden. Als solche eignet sich Kohle als gepresster Koks oder Graphit, noch besser aber die basische Magnesiakulkmasse, welche jetzt bei der Entphosphorung des Eisens benutzt wird.

Cement. William Joy in Northfleet (England). Brennen von Cementmischungen unter Einführung derselben als Brei in den Ofen. (D. P. 35208 vom 8. October 1885. Kl. 80.) Der Cementofen wird mit einem nassen Brei aus Kreide und Thon oder Kalk und Thon oder Kalk und Schlacke oder mit einer Mischung dieses Breies mit Brennstoff derart beschickt, dass entweder eine Schicht dieses Breies und eine Schicht Brennstoff mit einander abwechseln oder der mit Brennstoff gemischte Brei auf den brennenden Einsatz des Ofens je nach dem Fortschreiten des Brennprocesses aufgetragen wird, und zwar an denjenigen Stellen, an welchen die Verbrennung besonders lebhaft ist.

Dünger, Phosphate. Georg Leuchs in Nürnberg. Neuerung an dem Verfahren zur Darstellung von reinem Calciumphosphat aus natürlichen kalkhaltigen Phosphaten oder dergleichen Schlacken. (D. P. 35119 vom 10. Mai 1885. Zus. zu No. 32898¹⁾ vom 22. Januar 1885. Kl. 16.) Das Schlacken- oder Phosphatmehl wird, bevor es nach dem Hauptpatent behandelt wird, in Flammöfen mit 3—9 pCt. Aetzalkalien oder den entsprechenden Mengen neutraler kohlensaurer Alkalien oder saurer kohlensaurer Alkalien, oder mit Feldspath, mit Wasserglas oder mit Chilisalpeter geglüht. Hierdurch wird das Calciumphosphat in dem Falle, dass Silicate zugleich zugegen sind, in den Laugen von sauren kohlensauren Alkalien löslich.

Abfälle. M. Nahusen in Schönebeck a. d. Elbe. Verfahren zur Reinigung von Abwässern aller Art mit Hilfe von Phosphorschlacke. (D. P. 34741 vom 14. März 1885. Kl. 12.) Dem trüben, jauchigen Wasser, das mit gelösten und suspendirten organischen Stoffen beladen ist, wird in Wasser aufgeschlämmte Phosphorschlacke hinzugesetzt. Dieselbe klärt mechanisch, bindet Schwefelwasserstoff und wirkt entfärbend. Diese Wirkungen werden noch verstärkt, wenn man neben der Phosphorschlacke dem Wasser Lösungen eines Magnesium-, Thonerde-, Eisen- oder Mangansalzes hinzusetzt. Der Niederschlag wird in beiden Fällen als Düngemittel verwendet. Unterlässt man die Zumischung von Salzlösungen, so wird die alkalische Reaction der von der Phosphorschlacke abgezogenen Abwässer durch Zusatz von löslichem Kieselsäurehydrat beseitigt; es entsteht ein Niederschlag von kieselurem Kalk, der eine weitere Klärung bewirkt.

Organische Verbindungen (Diverse). E. C. und F. M. Allan, Glasgow. Essigsäure. (E. P. 16636 vom 18. December 1884.) Ein metallener, horizontaler, cylindrischer Kessel, welcher mit Dampfmantel umgeben ist, dient zur Zersetzung von Calciumacetat mittelst Schwefelsäure, Salzsäure oder dergl. Eine Welle geht durch die Mitte des Cylinders und ist an einem Ende mit Rührern versehen, welche das Material nach dem anderen Ende des Cylinders zuschieben. In den Kessel kann Dampf eingeleitet werden. Die Essigsäuredämpfe treten aus dem Cylinder in einen geheizten Wascher; derselbe enthält Wasser oder Essigsäure, zu denen man etwas Carbonat, Acetat oder Oxyd von Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium oder Blei hinzugegeben hat.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, Ref. 678 (daselbst irrtümlich: »Georg Luchs« statt »Georg Leuchs«).

Brenn- und Leuchtstoffe. John B. Mitchell in Portland (Staat Maine, V. St. N. A.). Zündkerze. (D. P. 34863 vom 28. Juli 1885. Kl. 78.) Die Zündkerze, welche nur kurze Zeit brennen und dann fortgeworfen werden soll, besteht aus einem porösen Cylinder aus Thon u. s. w. mit einer centralen Durchbohrung, in welche ein Streichholz gesteckt wird. Das Ganze wird in eine geschmolzene brennbare Masse (Paraffin u. s. w.) getaucht, welche den porösen Körper erfüllt und nach dem Erstarren zugleich das Streichholz festhält.

H. C. Bade in Hamburg. Verfahren zur Herstellung eines Feuerlöschmittels. (D. P. 34808 vom 11. Juli 1885. Kl. 61.) Erhitzt man eine Lösung, welche salpetrigsaure Alkalien und Haloidsalze des Magnesiums enthält, zum Kochen, so entwickelt sich lebhaft Stickoxyd. Infolge dieser Eigenschaft soll eine solche Lösung zur Füllung von Extinguierern benutzt werden, wobei man ihr noch inkrustirende Salze, wie Chlorcalcium, ferner etwas Leim und borsäure alkalische Erden und Metalloxyde hinzusetzt.

Fettindustrie. A. F. le Myé in Paris. Reinigen von Fetten und Oelen. (Engl. P. 15531 vom 25. November 1884.) Die Fette oder Oele werden mit Alkalilösung durchgerührt. Die sich bildende Emulsion von neutralem Fett bzw. Oel und Seifenlösung gelangt in einen Trennungsapparat; derselbe besteht aus einem hohen Gefässe, das durch einen horizontalen Siebboden getheilt ist. In dem unteren Theile rotirt eine durchlöchernte Schraube. Unterhalb des Siebbodens fliesst die Emulsion und oberhalb desselben strömt Wasser ein. Das Oel steigt durch den Siebboden und fliesst oben ab, während die klare Seifenlösung unten durch ein Steigrohr austritt. Das Oel wird noch durch Wasserdämpfe gereinigt, während die Seifenlösung zur Abscheidung der Fettsäure mit Säure behandelt wird.

Albert Müller in Moskau (Russland). Verfahren zur Herstellung eines consistenten Fettes, welches insbesondere als Schmiermittel dienen soll. (D. P. 35141 vom 6. September 1885. Kl. 23.) Ein Gemisch von 100 Theilen Petroleum oder Rohnaphta und 25 Theilen Ricinusöl oder einem anderen vegetabilischen Oel wird mit 60–70 Theilen Schwefelsäure von 66° B. gut durchgerührt und dann mit dem zwei- bis dreifachen Gewicht Wasser durchgearbeitet. Nach einigem Stehen zieht man die untere wässerige Schicht ab, lässt dann wieder einige Tage stehen und neutralisirt sorgfältig mit Natron- oder Kalilauge. Das »Bakurin« genannte Product wird in Fässer oder Kisten gepackt.

Farbstoffe. G. Link in Bahnhof Schlebusch bei Köln. Verfahren zur Reinigung von Rohnaphtalin mittelst Schmier- oder Kernseifen. (D. P. 35168 vom 30. October 1885.

Kl. 22.) Das Rohnaphtalin des Handels wird in starken hydraulischen Pressen einer wiederholten kalten Pressung unterworfen, destillirt, um die Unreinigkeiten abzusondern, und dann in einem gusseisernen Rührwerk (Nitriirapparat der Anilinfabriken) längere Zeit mit einer Seifenlösung bei ca. 85° behandelt, wobei sich die Masse grösstentheils löst. Letztere wird in hölzerne Kasten abgelassen und durch Zusatz von kaltem Wasser auf ca. 50° abgekühlt, wobei das Naphtalin heraus krystallisirt, welches in Centrifugen ausgeschleudert, dann ausgewaschen und destillirt wird.

Otto N. Witt in Westend-Charlottenburg. Verfahren zur Trennung der im Handelxylydin enthaltenen Isomeren. (D. P. 34854 vom 5. Mai 1885. Kl. 22.) Das Xylydin des Handels, welches aus Metaxylydin und Paraxylydin besteht, wird zur Trennung dieser beiden Isomeren durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 80—100° in Monosulfosäure übergeführt. — Die Monosulfosäure des Metaxylydins ist in Wasser und verdünnten Säuren fast unlöslich; ihr Natriumsalz ist dagegen ungemein leicht löslich. Die Monosulfosäure des Paraxylydins ist in Wasser sehr löslich, ihr Natriumsalz bildet perglänzende, schwer lösliche Blätter. — Giesst man daher das Reactionsproduct in Wasser, so scheidet sich Metaxylydinmonosulfosäure ab; die Lösung wird mit Kalk behandelt und nach dem Abscheiden vom Gyps mit Sodalösung umgesetzt. Aus der eingedampften Lösung krystallisirt paraxylydinmonosulfosaures Natrium heraus. — Die erhaltenen Monosulfosäuren können wieder in Basen übergeführt werden, indem man die Metaxylydinsulfosäure mit verdünnten Säuren auf höhere Temperatur erhitzt bezw. ein Salz der Paraxylydinsulfosäure trocken destillirt.

Chemische Fabriks-Actiengesellschaft in Hamburg. Verfahren zur Verwerthung der bei dem Reinigen der leichten Steinkohlentheeröle resultirenden Abfallsäure. (D. P. 34947 vom 26. Juli 1885. Kl. 23.) Die leichten Oele des Steinkohlentheers werden zur Reinigung mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt. Die sich aus dem Gemisch unten abscheidende schwarze, dickliche »Abfallsäure« wird abgezogen und mit Wasser verdünnt. Man fügt zur besseren Scheidung Theeröle (Anthracenöl, rohe Carbonsäure) hinzu, wodurch sich oben eine Lösung der Theersubstanzen und unten eine Schicht unreiner, gefärbter Schwefelsäure bildet. Erstere wird nach dem Behandeln mit Ammoniak und Trennen von der Ammoniumsulfatlösung für Imprägnirungs- und Anstrichzwecke verwendet. Die unreine Schwefelsäure kann durch Schütteln mit Theerölen entfärbt werden und dann zur Darstellung schwefelsaurer Salze dienen, zweckmässig wird sie aber mit rohen Leichtölen behandelt, wobei sie sich mit den darin enthaltenen Basen verbindet.

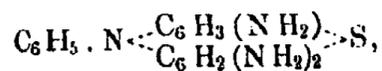
Die von dem Leichtöl getrennte saure Lösung dieser Basen wird mit Ammoniak gesättigt; es bildet sich eine klare und farblose Lösung von Ammoniumsulfat, während sich darüber die freien Theerbasen, welche die Verunreinigungen der Säure gelöst haben, abcheiden. Das Ammoniumsulfat wird aus der eingedampften Lösung auskrystallisirt. Die Theerbasen werden durch Destillation von dem aufgelösten Harz getrennt.

Frankfurter Anilinfabrik Gans & Co. in Frankfurt a./M. Verfahren zur Darstellung einer β -Naphthylamin-disulfosäure und der entsprechenden β -Naphtholdisulfosäure. (D. P. 35019 vom 15. Januar 1885. Kl. 22.) Zur Darstellung der β -Naphthylamin-disulfosäure werden 10 kg β -Naphthylaminsulfat in 30 kg rauchende Schwefelsäure von 20 bis 30 pCt. Anhydridgehalt eingetragen, die Masse wird so lange auf 110 bis 140° erhitzt, bis eine Probe sich klar in kaltem Wasser löst. Es wird alsdann das Sulfirungsgemisch in 200 L Wasser eingetragen und mit kohlen-saurem Baryt oder Kalk neutralisirt. Man erhält so Salze einer β -Naphthylamin-disulfosäure, welche in Wasser leicht löslich sind. Die freie Säure ist in Wasser leicht, in Alkohol schwieriger löslich. Man kann sie statt aus dem Naphthylamin ebenso leicht aus der β -Naphthylaminmonosulfosäure darstellen. Es werden zu diesem Zwecke 10 kg der in Wasser schwer löslichen β -Naphthylaminmonosulfosäure mit 30 kg Schwefelsäure von 66° B. bei 110° oder mit rauchender Schwefelsäure (10 pCt. SO₃) auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis bei starker Verdünnung einer Probe mit Wasser keine Ausscheidung mehr stattfindet. Die β -Naphthol- γ -disulfosäure wird aus der Diazoverbindung der β -Naphthylamin-disulfosäure durch Umsetzen derselben in wässriger Lösung erhalten. 22 kg des Baryumsalzes der β -Naphthylamin-disulfosäure werden in 110 kg Wasser gelöst, 5 kg Schwefelsäure zugesetzt und nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryts die gekühlte Lösung langsam mit 3,5 kg salpetrigsaurem Natron versetzt. Die hierdurch entstandene Diazoverbindung scheidet sich auf Zusatz von Kochsalz in Form eines hellgelben, krystallinischen Niederschlages aus. Derselbe wird langsam in siedendes Wasser von 2 bis 3 pCt. Schwefelsäuregehalt eingetragen. Die Lösung enthält nach beendeter Stickstoffentwicklung die freie β -Naphthol- γ -disulfosäure, welche entweder als Kalisalz abgeschieden oder unmittelbar in Lösung zur Farbstoffbildung verwendet wird. Die Säure bildet mit Diazoverbindungen eigenthümliche Farbstoffe.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a./M. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Rosanilingruppe durch Einwirkung von Perchlorameisensäure-

methyläther auf tertiäre, aromatische Amine bei Gegenwart condensirender Agentien. (D. P. 34607 vom 9. April 1884. Kl. 22.) Perchlorameisensäuremethyläther, $\text{CClO} \cdot \text{OCCl}_3$, liefert mit Dimethylanilin das Hexamethylviolett und mit Methyl-diphenylamin einen sehr schönen, blauen Farbstoff, dessen Basis das Triphenyl-trimethylrosanilin ist. — Zur Herstellung von Hexamethylviolett werden in einem für Abkühlung und Heizung eingerichteten Gefässe 25 kg Dimethylanilin mit 5.5 kg Perchlorameisensäuremethyläther gemischt; in diese Mischung werden allmählich 12 kg Chlorzink eingetragen. Nach einiger Zeit wird die krystallinisch erstarrte Masse mit kaltem Wasser vom Chlorzink befreit und der Rückstand mit überschüssigem Alkali behandelt. Die abgeschiedene Farbstoffbase wird nach dem Waschen mit Wasser in Salzsäure gelöst; schliesslich wird aus der filtrirten Lösung der Farbstoff mit Kochsalz gefällt.

Isaac Boas Boasson in Lyon (Frankreich). Verfahren zur Herstellung von violetten und blauen, schwefelhaltigen Farbstoffen aus Paraphenylendiamin und seinen Homologen. (D. P. 34472 vom 5. April 1885. Kl. 22.) Das Paraphenylendiamin wird zweckmässig erhalten, indem man eine Lösung von Amidoazobenzol in Anilin bei 45°C . mit Schwefelwasserstoff behandelt. Beim Erkalten krystallisirt das Paraphenylendiamin heraus, das man durch Umlösen vom Schwefel befreit. Man setzt Alkali hinzu und treibt durch Wasserdampf das beigemengte Anilin ab. Das Paraphenylendiamin krystallisirt aus der Lösung heraus und wird durch Destillation gereinigt. Es wird dann mit $\frac{2}{3}$ Molekül Schwefel im Autoklav 4 Stunden hindurch auf $160 - 170^\circ \text{C}$. erhitzt. Es bildet sich eine Thiobase:



neben Schwefelammonium, das beim Öffnen des Autoklaven entweicht. Die Thiobase wird in der 50fachen Menge Wasser unter Zusatz der 4fachen Menge Salzsäure gelöst, filtrirt und mit Eisenchlorid oder einem ähnlichen Oxydationsmittel oxydirt. Der entstehende Farbstoff wird mit Kochsalz ausgefällt, in heissem Wasser wieder gelöst und nochmals mit Kochsalz ausgefällt. Der Farbstoff färbt indigblau; er ist somit von dem ebenfalls aus Paraphenylendiamin dargestellten Lauth'schen Violett verschieden. Aehnlich verhalten sich die Homologen des Paraphenylendiamins.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Kältemischungen und das Princip der grössten Arbeit von Potier (*Journ. de Phys.* [2] V, 53). Der Verfasser sucht in elementarer Weise zu zeigen, unter welchen Umständen Wärme absorbirende Reactionen mit den Grundsätzen der Thermodynamik verträglich sind, und mit welchen Einschränkungen das Berthelot'sche Princip der grössten Arbeit gilt.

Horstmann.

Untersuchungen über den Gefrierpunkt der Lösungen von F. M. Raoult (*Journ. de Phys.* [2] V, 64). In dieser Mittheilung sind die Curven dargestellt, auf welche der Verfasser sich in früheren Notizen berufen hatte (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 212 und 488).

Horstmann.

Ueber den Einfluss der Neutralsalze und der Temperatur bei der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren. II. Abhandlung von J. Spohr (*J. pr. Chem.* N. F. XXXIII, 265; über die I. Abhandlung vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 589). Bei den jetzt beschriebenen Versuchen wurde die Temperatur constant erhalten und das Verhältniss der Säure zum Zucker, zum Wasser und zum Neutralsalze variiert. Das Detail der Resultate muss im Original nachgesehen werden. Es konnten noch keine abschliessenden Folgerungen daraus entnommen werden.

Horstmann.

Ueber das Gewicht und die Ursache der Wasserhaut bei Glas und andern Körpern von E. Warburg und T. Ihmori (*Ann. Phys. Ch.* N. F. XXVII, 482). An der Oberfläche von Glas der gebräuchlichen Sorten schlägt sich in feuchter Luft bei Temperaturen weit oberhalb des Thaupunktes eine Wasserschicht nieder, welche am besten daran zu erkennen ist, dass sie die elektrische Isolationsfähig-

keit des Glases aufhebt. Auf diese Wasserschicht, welche von derjenigen zu unterscheiden ist, die nach Bunsen's Beobachtungen in einem trockenen Raum bei gewöhnlicher Temperatur nicht abduftet, wenn sie sich auch durch elektrische Leitungsfähigkeit nicht mehr verräth, beziehen sich die Untersuchungen der Verfasser. Es gelang mittelst einer eigens construirten Wage, das Gewicht derselben zu bestimmen, und zugleich die wahrscheinliche Ursache der Condensation des Wasserdampfes zu ermitteln. Es wurde constatirt, dass Glas, welches auf elektrolytischem Wege mit einem Kieselsäureüberzug versehen war (vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 1939), oder alkalifreies (Faraday'sches schweres) Glas ebenso wenig wie Platinblech eine Wasserschicht anzieht, welche von der Wage angezeigt würde. Die Wasserschicht auf gewöhnlichem, frisch geblasenem Glase ist dagegen im Allgemeinen einige Milliontel Centimeter dick. Das gewöhnliche Glas verliert aber die Fähigkeit, Wasser zu condensiren, zum grössten Theil durch kurze Behandlung mit heissem Wasser. Da man nun weiss, dass heisses Wasser dem Glase Alkali zu entziehen vermag, so ist der Schluss gerechtfertigt, dass die fragliche Eigenschaft des Glases von einer kleinen Quantität freien oder lose gebundenen Alkalis herrührt, welche jedesmal so viel Wasser anzieht, dass der Dampfdruck über der gebildeten Alkalilösung gleich dem Dampfdruck in der umgebenden feuchten Luft ist. — Auch Steinsalz condensirt Wasserdampf in ähnlicher Weise auf seiner Oberfläche, vermuthlich in Folge eines nachgewiesenen kleinen Gehaltes an Chlormagnesium.

Horstmann.

Ueber die specifische Wärme des Antimons und einiger Antimonverbindungen von L. Pebal und H. Jahn (*Ann. Phys. Ch.* N. F. XXVII, 584). Die Beobachtungen der Verfasser, welche sich bis zu 75° unter Null erstrecken, scheinen anzudeuten, dass die specifische Wärme des Antimons und der untersuchten Verbindungen derselben bei sehr niedrigen Temperaturen zunimmt. — Die Wärmecapazität des Antimons ergab sich gleich gross im metallischen Zustande wie in dem sogen. explosiven Antimon, welches zum Theil aus Chlorantimon besteht. — Die Atomwärmen des Chlors und des Broms in den Antimonverbindungen sind sehr nahe gleich gross und ändern sich in gleicher Weise mit der Temperatur.

Horstmann.

Ueber die Dissociation des Untersalpetersäuredampfes von Ed. und Lad. Nutanson (*Ann. Phys. Ch.* N. F. XXVII, 606). Die Verfasser haben das früher von ihnen beschriebene Verfahren der Druckmessung (*diese Berichte* XVIII, Ref. 252) auf die Dumas'sche Dampfdichtebestimmung angewandt, so dass dabei der untersuchte Dampf weder mit gefetteten Hähnen, noch mit Quecksilber in Berührung kommt. Sie konnten nach ihrer Methode die Dichte des

Untersalpetersäuredampfes bei Temperaturen zwischen -12 und 151° und bei Drucken zwischen 20 und 700 mm mit grosser Genauigkeit bestimmen. Die Resultate gestatten zum ersten Male die Abhängigkeit der Dissociation im Gaszustande vom Druck mit der Theorie zu vergleichen, und es ergibt sich dabei eine sehr bemerkenswerthe Uebereinstimmung, wenn auch kleine Abweichungen nicht fehlen. Das Detail muss aus den Tabellen und Curven der Originalmittheilung ersehen werden.

Horstmann.

Die Constitution wasserhaltiger Salze nach ihrer Dampfspannung bei gewöhnlicher Temperatur (Gruppe der Haloid-salze) von W. Müller-Erzbach (*Ann. Phys. Ch. N. F.* XXVII, 623). Fortsetzung der früheren (*diese Berichte* XIX, Ref. 3) Beobachtungen, welche diesmal auf Chlorecalcium, Chlormagnesium, Chlorkobalt, Bromnatrium, Manganchlorür und Chlorbaryum ausgedehnt werden.

Horstmann.

Ueber die Ursache des periodischen Gesetzes und über die Natur der chemischen Elemente von Th. Carnelley (*Chem. News* LIII, 159, 169, 183). Lässt sich im Auszug nicht wiedergeben.

Horstmann.

Ueber die Dissociation des Hydrates $\text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ von J. H. van't Hoff (*Rec. trav. chin.* IV, 414). Verfasser hat früher das Princip ausgesprochen: »Jedes Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Zuständen eines materiellen Systemes verschiebt sich durch Temperaturerniedrigung bei constantem Volum gegen denjenigen Zustand, dessen Herstellung Wärme entwickelt« (*Études de dynamique chimique*, Amsterdam 1884, p. 161). Daraus ergibt sich eine Erklärung des eigenthümlichen Wendepunktes in der Curve der Dissociationsspannung, welche Bakhuis-Roozeboom (*diese Berichte* XVIII, Ref. 357) an dem Hydrate des Bromwasserstoffes beobachtet hat. Jener Wendepunkt tritt ein, wenn bei der Temperatur -15.5 der Druck des gasförmigen Bromwasserstoffes 2.5 Atm. beträgt, und es besteht unter diesen Umständen Gleichgewicht, wenn das feste Hydrat $\text{HBr} + 2\text{H}_2\text{O}$ mit einer Lösung von der Zusammensetzung $1.22\text{HBr} + 2\text{H}_2\text{O}$ in Berührung ist. Aus dem obigen Principe folgt nun, dass bei dem Wendepunkt die Umwandlung des festen Hydrates in die Lösung von der angegebenen Zusammensetzung durch Absorption von Bromwasserstoff ohne Wärmewirkung vor sich geht, während die entsprechende Umwandlung unter geringerem Druck Wärme entwickeln, unter grösserem Druck Wärme entbinden muss.

Horstmann.

Ueber eine Synthese des Ammoniumcyanids durch elektrische Entladung von A. Figuier (*Compt. rend.* 102, 694—695). Wenn man ein Gemenge von 1 Volum Grubengas und 2 Volumen Stickstoff

[22*]

dem Einfluss der dunkelen Entladung aussetzt, so entsteht Ammoniumcyanid. Unter den angegebenen Bedingungen war das Grubengas nicht etwa zunächst in Acetylen verwandelt.

Gabriel.

Ueber die Zersetzung des Kaliumchlorats durch die Hitze von E. J. Maumené (*Chem. News* 53, 145—147). Maumené ordnet seiner »allgemeinen Theorie«, nach welcher sich die Stoffe zu gleichen Gewichtstheilen verbinden, jetzt auch das Kaliumchlorat unter. Die Zersetzung des chlorsauren Kaliums durch die Hitze findet nicht nach der üblichen Gleichung: $2\text{KClO}_3 = \text{KClO}_4 + \text{KCl} + \text{O}_2$ statt; vielmehr ist geschmolzenes Kaliumchlorat zusammengesetzt¹⁾ aus $(8\text{KO} + 5\text{ClO}_5)$ und 3ClO_5 . Die weitere Zersetzung geschieht in folgender Weise: $8\text{KO} + 5\text{ClO}_5 = 2\text{ClO}_7, \text{KO} + 3\text{KO}_4 + 3\text{ClK} + 5\text{O}$. Das freie Chlorpentaoxyd findet nun Kaliumsuperoxyd zur Reaction vor: $3\text{ClO}_5 + 3\text{KO}_4 = 3\text{KO}, \text{ClO}_7 + 3\text{O}$. Die Zersetzung des Kaliumchlorats durch die Hitze ist daher: $10\text{ClO}_5, \text{KO} = 6.159\text{ClO}_7\text{KO} + 3.841\text{ClK} + 10.728\text{O}$. Uebrigens soll der Ausdruck KO_4 späterhin durch K_8O_{39} ersetzt werden. Maumené versichert: »wenn auch seine Stimme in der Wüste verhalle, keine klassische Gleichung sei correct.« Vergl. diese *Berichte* XVI, 1859, und XVII, 563.

F. Mylius.

Ueber die Einwirkung des Aetznatrons auf Metalle und Legirungen, insbesondere auf Eisen und Stahl von Wilhelm Venator (*Chem. Zeitg.* X, 319—321 und 389—390). Von technischen Gesichtspunkten ausgehend, hat der Verfasser eine grosse Anzahl von Versuchen über den durch die Ueberschrift bezeichneten Gegenstand ausgeführt. Die Versuchsbedingungen werden mannigfach variiert, wobei die Concentration der Lauge, die Dauer der Digestion, die Zusammensetzung der Legirung, die Grösse und Beschaffenheit ihrer Oberfläche, Zutritt oder Abschluss der Luft etc. in Betracht gezogen werden. Es ergibt sich aus den Versuchen, dass eine starke Einwirkung der Lauge stattfindet auf die verschiedenen Sorten Eisen, Stahl und Blei, während Messing, Phosphorbronze, Nickel und die Legirungen von Kupfer, Zinn, Zink und Blei und Nickel weniger stark oder gar nicht angegriffen werden; aus Messing wird das Zink gelöst, sodass eine kupferne Oberfläche entsteht. Eisen und Stahl entwickeln beim Kochen mit Natronlauge Wasserstoff; ein Theil des Eisens löst sich in der Lauge mit grüner Farbe, wird jedoch beim Verdünnen der Lösung mit Wasser als Oxyd gefällt; der Angriff des Eisens ist anfangs stark, erlahmt aber in dem Maasse, als sich dessen Oberfläche mit Oxyd bedeckt. Dünne Stahlbleche werden in kurzer Zeit unter Wasserstoffentwicklung gelöst, wobei ein Theil des Metalls

¹⁾ 0 — 8.

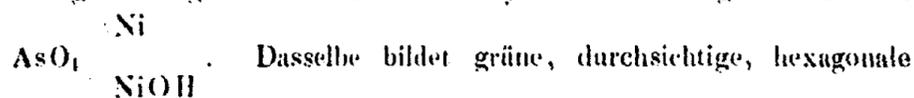
als Oxyd in der Lauge suspendirt bleibt; Eisenoxyduloxyd wurde niemals beobachtet; die grüne Eisenlösung enthält Eisenoxydul, welches mit Hilfe von Kaliumpermanganat bestimmt werden kann. Der Verlust grösserer Eisenstücke an Metall beim Erhitzen mit Natronlauge ist beträchtlich. So verlor ein Stück Gusseisen, im Gewichte von 57.2 g. in einer Wasserstoffatmosphäre 72 Stunden lang mit 57procentiger Natronlauge bei 150° digerirt, 1.166 g an Gewicht. F. Mylius.

Ueber Magnesiumacetat von Kubel (*Arch. Pharm.* XIII, 158—161). Magnesiumacetat, $Mg(C_2H_3O_2)_2 + 4H_2O$, wurde aus concentrirter Lösung krystallisirt erhalten: Säulen mit abgestumpften Enden, dem monoklinen System angehörend. Das Salz schmilzt gegen 80° zu einer Flüssigkeit, welche beim Abkühlen glasig erstarrt. Es verliert einen Theil des Krystallwasser bei 100°; bei höherer Temperatur geht auch Essigsäure fort; es ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich und besitzt ein specifisches Gewicht von 1.4487; eine Tabelle über die specifischen Gewichte einer 1—50procentigen Lösung von krystallinischem Magnesiumacetat ist beigelegt. F. Mylius.

Ueber gemischte Doppelsulfate von Emily Aston und Spencer Umfreville Pickering (*Chem. Soc.* 1886, 123—130). Nach Vohl sind die Doppelsulfate $M'SO_4, M_2SO_4, 6H_2O$, in welchen M' ein Metall der Kupfer- oder Magnesiumgruppe darstellt, fähig, Molekül mit Molekül zu mehrfach gemischten Salzen zusammenzutreten, und sind zweiundvierzig solcher Verbindungen beschrieben worden (*Ann.* 94, 57). Die Verfasser konnten weder bei genauer Befolgung der von Vohl angegebenen Versuchsbedingungen, noch durch mehrfache Abänderung derselben die beschriebenen Verbindungen erhalten: die Salze bildeten zwar gemischte Krystalle, aber niemals nach einfachen Atomverhältnissen. Gleiches war der Fall, wenn Kupfersulfat und Magnesiumsulfat aus gemischten Lösungen krystallisirten. Schertel.

Ueber die Entstehungsbedingungen der beiden krystallisirten Nickelarseniate und deren Molekularconstruction von Coloriano (*Bull. soc. chim.* 45, 240—244). Eine Lösung von 1 g Nickelnitrat in 5 ccm Wasser wurde mit einer Lösung von 0.5 g drittelarsensaurem Natron in 5 ccm Wasser versetzt, mit 35 ccm Wasser verdünnt und 6 Stunden lang auf 235—260° erhitzt. Man erhielt ein sehr gut krystallisirtes arsensaures Nickel, welches durch Schlämmen von dem noch beigemengten amorphen Salze getrennt werden kann. Ein Ueberschuss von Nickelnitrat ist zur Bildung des krystallisirten Salzes nothwendig, mit dem Sulfate wurde niemals eine Krystallisation erzielt. Die Krystalle enthalten Wasser, von welchem erst bei der Temperatur des kochenden Schwefels ein Drittel, der Rest erst bei

Rothgluth ausgetrieben wird. Die Analyse des Salzes ergab die Formel



Prismen, welche einzeln oder zu Gruppen verwachsen auftreten; sie besitzen grosse Härte und sind schwer angreifbar durch Säuren. — Digerirt man Arsensäure mit Nickelcarbonat im Ueberschuss und erhitzt die dabei entstehende Flüssigkeit nach der Verdünnung mit dem doppelten Volume Wasser in geschlossenen Röhren auf 225—240°, so erhält man neben feinen lichtgrünen Nadeln ein in tiefgrünen hexagonalen Blättern krystallisirendes Salz von der Zusammensetzung $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{NiO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, welches erst bei 350° einen Theil des Wassers abzugeben anfängt.

Schertel.

Ueber die Schwefelverbindungen des Wolframs von Ehrenfried Corleis (*Ann.* 232, 264—270). Zur raschen quantitativen Bestimmung des Schwefels in den untersuchten Sulfosalzen des Wolframs wurde ihre stark verdünnte, mit primärem Alkalicarbonat versetzte Lösung mit Jodlösung titrirt: dabei scheidet sich aller Schwefel ab und Sauerstoff tritt an seine Stelle. Zur Trennung der Wolframsäure von den Alkalien lässt sich Berzelius' Methode, welche auf Anwendung von Mercuronitrat beruht, auch für die Sulf- und Oxysulfosalze direct ohne vorherige Oxydation derselben anwenden.

I. Oxysulfowolframate. Kaliummonosulfowolframat, $\text{WO}_3\text{SK}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, entsteht, wenn man in eine Lösung von 10 g normalem wolframsaurem Kalium in 5 ccm Wasser einen mässigen Schwefelwasserstoffstrom leitet, bis ein geringer gelber Niederschlag entstanden ist, dann filtrirt und mit 4—5 Volumen Alkohol versetzt: aus der entstandenen unteren Flüssigkeitsschicht setzt sich (event. nach Ueberschichten mit neuem Alkohol) das genannte Salz in warzenförmigen, fast farblosen Krystallbüscheln ab; selbige zerfliessen sofort an feuchter Luft. Um Ammoniumdisulfowolframat, $\text{WO}_2\text{S}_2(\text{NH}_4)_2$, zu erhalten, löst man 10 g Wolframsäurehydrat in 40 ccm Ammoniak (0.9 spec. Gewicht) und 10 ccm Wasser, leitet Schwefelwasserstoff bis zur Abscheidung von gelben Kryställchen ein und lässt dann stehen; die Krystalle sind asymmetrisch ($a : b : c$ approximativ = 0.7603 : 1 : 0.3392; γ approximativ = 87° 50'; 110, 110, 211) und zersetzen sich leicht im feuchten Zustande. Kaliumtrisulfowolframat, $\text{WOS}_3\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, wird bereitet, indem man 10 g Kaliumwolframat in 10 ccm Wasser 3—4 Stunden mit Schwefelwasserstoff sättigt und dann entweder im Vacuum einengt oder mit Alkohol versetzt: es scheiden sich citronengelbe, quadratische, hygroskopische Krystalle ab, welche an trockener Luft verwittern, sich leicht zer-

setzen, und identisch sind mit dem vermeintlichen Kaliumdisulfowolframat von Berzelius.

II. Sulfowolframate. Um normales Ammoniumsulfowolframat, $WS_4(NH_4)_2$, darzustellen, leitet man in eine Lösung von 10 g Wolframsäurehydrat in 100 cem Ammoniak (0.94 spec. Gewicht) und 20 cem Wasser 4—5 Stunden Schwefelwasserstoff ein und lässt mehrere Stunden im geschlossenen Gefäss stehen: es fallen orangegelbe, im feuchten Zustand sehr leicht zersetzliche Krystalle aus (rhombisch; $a:b:c = 0.7783:1:0.5675$; 100, 010, 011, 110, 120; isomorph mit Ammoniumsulfomolybdat). Das Salz verwandelt sich beim Glühen im Kohlensäurestrom in Wolframdissulfid, WS_2 ; im Wasserstoffstrom geglüht wird es ebenfalls zum Disulfid, oder bei höherer Temperatur (Platinrohr, Gebläse) langsam zu Metall reducirt. Wolframtrisulfid, WS_3 , ein chocoladebraunes Pulver, wird durch Fällen einer concentrirten Lösung normalen Ammoniumsulfowolframates mittelst Salzsäure rein erhalten, wenn man die oxydirende Einwirkung der Luft abhält. — Die beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Ammoniumwolframat zunächst entstehenden, rothen Krystalle, welche Berzelius für ein Doppelsalz von Sulfowolframat und Wolframat hielt, erwiesen sich als molybdänhaltiges Sulfowolframat. Normales Kaliumsulfowolframat, WS_4K_2 , wird (leichter als nach Berzelius) aus Ammoniumsulfowolframat durch Erwärmen mit concentrirtem Kaliumsulfhydrat bereitet und scheidet sich beim Erkalten oder auf Zusatz von Alkohol in rhombischen Krystallen aus ($a:b:c = 0.7495:1:0.5665$; 100, 010, 011, 111, 110, 120). Normales Natriumsulfowolframat wurde analog dem Kaliumsalz, jedoch nicht völlig rein und in sehr zerfliesslichen Krystallen erhalten. — Unterscheidung der normalen von den Oxysulfowolframaten: die Lösung eines Sulfowolframats mit Alkoholäther überschiebt und mit Salzsäure versetzt, giebt eine dunkelbraune ätherische und eine klare wässrige Schicht; Oxysulfowolframate zeigen bei gleicher Behandlung eine mehr oder weniger gefärbte ätherische und eine milchig getrübt wässrige Schicht. Durch Zinksulfatlösung werden 1) normale Sulfowolframatlösungen nicht getrübt; 2) geben Trisulfowolframate citronengelbe Trübung, dann gelben Niederschlag, dessen rothbraune Lösung in Salzsäure bald eine blaugraue Fällung abscheidet; 3) wird Disulfowolframat hellgelb gefällt. Salzsäure klärt die Flüssigkeit, doch fällt bald ein schmutzigblauer Niederschlag; 4) geben Monosulfowolframate einen weissen Niederschlag, dessen Lösung in Salzsäure nach einiger Zeit eine weisse, bald ins bläuliche ziehende Fällung abscheidet.

Gabriel.

Ueber die wolframsauren und chlorsauren Salze des Ceriums von P. Didier (*Compt. rend.* 102, 823—825). Wenn man unter Ausschluss oxydirender sowie reducirender Einflüsse 1 Theil

neutrales Natriumwolframat und 1 Theil trockenes Ceriumchlorid mit oder ohne Schmelzmittel erhitzt, so erhält man beim Erkalten honiggelbe, lange, gestreifte Krystalle von der Formel $3(\text{Ce}_2\text{WO}_4) + 2\text{CeCl}$ ($\text{Ce} = 47$). Wendet man überschüssiges Ceriumsalz an, so entstehen tiefrothe bis gelbliche hexagonale Tafeln von der Zusammensetzung $(\text{CeOCl})_3, \text{WO}_3$ ($\text{Ce} = 141$). Trägt man in geschmolzenes saures Natriumwolframat Ceroxyduloxyd in einer zur Absättigung der freien Säure nicht hinreichenden Menge ein, so kann man durch Trennung mit Wasser ein aus Octaëdern bestehendes Pulver von neutralem Wolframat, $\text{Ce}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3$, isoliren, welches auch beim Schmelzen von gefälltem, wolframsaurem Ceroxydul und Kochsalz unter Luftabschluss entsteht. Löst man gefälltes, wolframsaures Ceroxydul in neutralem Natriumwolframat, so erhält man das Salz $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3 + \text{Ce}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3$ in schwefelähnlichen Octaëdern. Die nämlichen Versuche mit neutralem Natriummolybdat und Cerchlorür oder mit saurem Molybdat und Ceroxyduloxyd gaben gelbe Krystalle von $\text{Ce}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3$.

Gabriel.

Einwirkung des Platins auf Phosphorfluoride bei Rothgluth von H. Moissan (*Compt. rend.* 102, 763—766). Leitet man Phosphortri- oder -pentafluorid über Platinschwamm, welcher mit Flusssäure gereinigt und in einem aussen von Stickstoff unspülten Platinrohr auf Rothgluth erhitzt ist, so entweicht ein an der Luft rauchendes Gas, welches ausser Phosphorpentafluorid vielleicht freies Fluor enthält, denn es bläut Jodkaliumstärke und greift Glas und Quecksilber an. Eine völlige Spaltung in Fluor und Phosphor ist bei diesen Versuchen nicht zu erwarten, da der Platinschwamm nicht bloß Phosphor, sondern auch Fluor auf sich fixirt.

Gabriel.

Verbindungen der Vanadinsäure mit den Sauerstoffsäuren von A. Ditte (*Compt. rend.* 102, 757—759). Vanadinsäure geht mit gewissen Sauerstoffsäuren Verbindungen ein, welche entweder nur als Salze oder, wie die folgenden, im freien Zustand erhalten werden konnten. Die dunkelbraune, bisher klare Lösung der Vanadinsäure in Schwefelsäure lässt citrongelbe, sehr hygroskopische Krystalle von $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ausfallen, deren hellgrüne Lösung in schwefelsäurehaltigem Wasser sich wie eine einfache Lösung von Vanadinsäure in Schwefelsäure verhält. — Wird geschmolzene Vanadinsäure mit concentrirter Phosphorsäurelösung erhitzt, so bilden sich gelbliche Blättchen; selbige wurden in ganz dünner Phosphorsäure gelöst und schieden sich beim Erkalten in goldgelben Blättchen von der Formel $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ab, welche beim Erhitzen $10\text{H}_2\text{O}$ verlieren. Rothe, lösliche Vanadinsäure geht in Berührung mit mässig concentrirter Phosphorsäure in grüngelbe Blätter über, welche bei 100° getrocknet die Formel $2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ aufweisen. — Aus con-

concentrirten Lösungen von Arsensäure und rother Vanadinsäure scheiden sich beim Erkalten gelbe, schwach grün schillernde Krystalle von $V_2O_5 \cdot As_2O_3 \cdot 18H_2O$ ab; wasserfreie Vanadinsäure liefert äusserlich ähnliche Krystalle von $V_2O_5 \cdot As_2O_3 \cdot 14H_2O$. — Durch concentrirte Jodsäure wird wasserhaltige und wasserfreie Vanadinsäure in perlmutterglänzende Krystalle von $V_2O_5 \cdot J_2O_5 \cdot 5H_2O$ übergeführt, welche sehr waserlöslich sind und bei 150° $4H_2O$ verlieren; die eingeeengte Mutterlauge der Krystalle giebt goldgelbe Schuppen von $2V_2O_5 \cdot 3J_2O_5 \cdot 18H_2O$. — Kocht man ein (später zu beschreibendes) Ammoniumvanadomolybdat mit Königswasser und Salpetersäure und den entstandenen gelben Niederschlag alsdann mit viel Salpetersäure, so entstehen orangegelbe, feine Nadelchen von $V_2O_5 \cdot 8MoO_3 \cdot 5H_2O$, welche wenig in Salpetersäure, noch weniger in Wasser löslich sind.

Gabriel.

Beiträge zur Kenntniss des Samariums von P. T. Clève (*Chem. News* 53, 30—31, 45—47, 67—70, 80—82, 91—93, 100—102). Die Abhandlung stellt eine Monographie über die bis jetzt bekannten Samariumverbindungen dar; es mögen hier nur diejenigen Verbindungen erwähnt werden, welche in dem Referat (*diese Berichte* XVI, 2493) noch nicht aufgeführt worden sind. Die Salze des Samariums sowie ihre Lösungen sind gelb gefärbt und liefern ein eigenthümliches Absorptionsspectrum; sie besitzen einen süsslichen, adstringirenden Geschmack und verhalten sich den Reagentien gegenüber folgendermaassen: Schwefelwasserstoff erzeugt keinen Niederschlag; Schwefelammonium schlägt Samariumhydroxyd nieder, ebenso Alkalien, in welchen das Hydroxyd unlöslich ist. Alkalicarbonate geben gelatinöse Niederschläge, welche sich im Ueberschuss des Fällungsmittels lösen. Kaliumsulfat erzeugt in nicht zu verdünnten Samariumlösungen einen weissen Niederschlag, welcher in concentrirter Kaliumsulfatlösung sich auflöst. Oxalsäure fällt aus neutralen oder schwach sauren Lösungen einen voluminösen, bald krystallisch werdenden Niederschlag, der sich in kochender Salpetersäure löst; Alkalioxalate fällen weisse Doppelsalze, Kaliumferrocyanid liefert einen gelblich weissen Niederschlag von Samariumferrocyanid. Weinsäure giebt einen weissen voluminösen Niederschlag, dessen ammoniakalische Lösung beim Erwärmen ein weisses Pulver absetzt. Ammoniumformiat schlägt aus concentrirteren Samariumlösungen weisses Samariumformiat nieder. — Samariumperoxyd wird erhalten, wenn Samariumlösungen mit Wasserstoffsperoxyd und Ammoniak versetzt werden; ein gelatinöser Niederschlag, welcher leicht Sauerstoff abgibt und nach dem Trocknen die Zusammensetzung Sm_2O_3 besitzt; analoge Niederschläge werden auch mit den Lösungen von Didym, Lanthan, Yttrium, Erbium erhalten, in Anbetracht der bei allen diesen Superoxyden beobachteten leichten Abgabe von Sauerstoff ist die Formel R_2O_3 als Ausdruck für ihre Zusammensetzung sehr

wahrscheinlich, wenn sie nicht etwa Wasserstoffsperoxyd gebunden enthalten. Samariumfluorid, $2\text{SmF}_3 + \text{H}_2\text{O}$, durch Fällen mit Fluorwasserstoffsäure erhalten, bildet ein in verdünnten Säuren unlösliches weisses Pulver. Oxychlorid des Samariums, SmOCl entsteht als weisses hygroskopisches Pulver, wenn das Oxyd im Chlorstrom erhitzt wird. Spezifisches Gewicht = 7.017 (spezifisches Gewicht des Chlorids = 2.383). Bromid, $\text{SmBr}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, topasgelbe, zerfliessliche, dem Gyps ähnliche Krystalle vom spezifischen Gewicht 2.971; es bildet mit Goldbromid ein in dicken, braunen, rhombischen Tafeln krystallisirendes Doppelsalz, $\text{SmBr}_3 + \text{AuBr}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$, spezifisches Gewicht = 3.390. Ganz ähnlich ist das Golddoppelchlorid, $\text{SmCl}_3 + \text{AuCl}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$, gelbe, leicht lösliche und zerfliessliche, rhombische Tafeln vom spezifischen Gewicht 2.742. Samariumkaliumferrocyanid, $\text{SmKFeCy}_6 + 5\text{H}_2\text{O}$, aus Samariumnitrat und Ferrocyanid, bildet ein gelbliches, amorphes Pulver. Samariumsulfoeyanat, $\text{Sm}(\text{CNS})_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, aus dem Oxyd und Sulfoeyansäure, gelbe, leicht zerfliessliche Nadeln; es liefert mit Quecksilbercyanid ein Doppelsalz, $\text{Sm}(\text{CNS})_3 + 3\text{HgCy}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$, asbestähnliche, leicht in Wasser lösliche Nadeln vom spezifischen Gewicht 2.745. Das Jodat, $\text{Sm}_2\text{JO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, wird in Gestalt eines amorphen, weissen Pulvers gewonnen, wenn man Samariumlösungen mit Jodsäure zusammenbringt; auf analoge Weise wird das Perjodat, $\text{SmJO}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$, erhalten als amorpher Niederschlag, welcher nach kurzer Zeit sich in farblose oder gelbliche Nadeln umwandelt. Spezifisches Gewicht = 3.793. Samariumselenat. 1. $\text{Sm}_2(\text{SeO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt aus der Lösung bei 18° in kleinen, schwefelgelben, leicht löslichen Krystallen, welche bei 280° wasserfrei werden. 2. $\text{Sm}_2(\text{SeO}_4)_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ entsteht aus der Lösung bei 10° in schönen, glänzend gelben Prismen, die sich rasch an der Luft verändern. Spezifisches Gewicht = 3.010. Mit Kalium- und Ammoniumselenat entstehen gelbe, leicht lösliche Doppelsalze: $\text{SmK}(\text{SeO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SmNH}_4(\text{SeO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; ein diesen entsprechendes Natriumsalz existirt nicht. Samariumsulfit, $\text{Sm}_2(\text{SO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, ist ein weisses amorphes Pulver, das bei 100° 1 Molekül Wasser verliert. Samariumselenit: 1. basisches Salz, muthmaasslich von der Zusammensetzung $3\text{Sm}_2\text{O}_3, 8\text{SeO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$, entsteht als voluminöser Niederschlag beim Zusammenbringen von Samariumlösung mit neutralem Natriumselenit. 2. Saures Salz $\text{Sm}_2\text{O}_3, 4\text{SeO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$, aus seleniger Säure und Samariumacetat gewonnen, bildet mikroskopische Nadeln. Samariumcarbonat, $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, aus dem Hydroxyd und Kohlensäure erhalten; Aggregate mikroskopischer Nadeln, unlöslich in Wasser; bei 100° verliert es ein Mol. Krystallwasser. Samarium-Kaliumcarbonat, $\text{SmK}(\text{CO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ wird aus den Lösungen von Samariumnitrat und Kaliumbicarbonat

erhalten; gelatinöser Niederschlag, welcher sich nach einiger Zeit in glitzernde Krystalle umwandelt. Samarium-Ammoniumcarbonat, $\text{SmNH}_4(\text{CO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, entspricht in der Bildungsweise dem vorerwähnten Salz; schweres aus runden Körnern bestehendes Pulver. Samarium-Natriumcarbonat, $\text{SmNa}(\text{CO}_3)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. Bildungsweise und Gestalt entspricht dem Kaliumsalz; verliert bei 100° 6 Mol. Wasser. Samariumborat, SmBO_3 . Dieses Salz bildet sich beim Schmelzen von Samariumoxyd mit Borax; es bildet glänzende mikroskopische Blättchen, welche zurückbleiben, wenn das Boraxglas vorsichtig mit verdünnter Salzsäure behandelt wird. Samariumphosphat, SmPO_4 , durch Zusammenschmelzen von Samariumoxyd mit metaphosphorsaurem Natrium und Behandeln der Schmelze mit Wasser erhalten, bildet mikroskopische gelbe Krystalle, die von siedender Salpetersäure kaum angegriffen werden; mit Natriumphosphat werden auf nassem Wege amorphe Niederschläge erhalten, deren Zusammensetzung schwankt. Samariumpyrophosphat, $\text{SmHP}_2\text{O}_7 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, aus Samariumhydroxyd und Pyrophosphorsäure beim freiwilligen Verdunsten der Lösung; kleine compacte Körner krystallinischer Structur; das Salz verliert bei 100° 2 Mol. Wasser. Samarium-Anhydro-Metaphosphat, $\text{Sm}_2\text{O}_3(\text{P}_2\text{O}_5)_3$. Dieses Salz, welches einer neuen Reihe von Phosphaten angehört, besitzt sein Analogon in einem Didymphosphat. Man erhält das Samariumsalz durch Zusammenschmelzen des wasserfreien Sulfats mit Metaphosphorsäure und Behandeln der Schmelze mit Wasser. Kleine gelbe glitzernde Krystalle, unlöslich in Wasser und in Salpetersäure, spec. Gew. = 3.487. Samarium-Vanadat. Werden die Lösungen von Samariumnitrat und Natriumbivanadat mit einander vermischt, so entsteht ein gelblicher amorpher Niederschlag, wahrscheinlich das Orthovanadat, und beim Verdampfen des Filtrats bei gewöhnlicher Temperatur entstehen verschiedenartige Krystalle zweier neuer Salze. 1. Ein rothes Salz $\text{Sm}_2\text{O}_3(\text{V}_2\text{O}_5)_3 + 28\text{H}_2\text{O}$ vom spec. Gew. 2.524. 2. Ein gelbes Salz $\text{Sm}_2\text{O}_3(\text{V}_2\text{O}_5)_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ vom spec. Gew. 2.624. Samariummolybdat, $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$. Molybdänsäure, Samariumoxyd und Kochsalz wurden zusammengeschmolzen; nach der Behandlung mit Wasser werden stark glänzende, violette, rhombische Octaëder und Prismen erhalten von der angeführten Zusammensetzung. Ausserdem enthielt die Schmelze Natrium-Samariummolybdat $\text{SmNa}(\text{MoO}_4)_2$ in Gestalt dünner, mikroskopischer, violetter Nadeln, leicht löslich in warmer verdünnter Salzsäure. Natrium-Samariumwolframat, $\text{Sm}_2\text{Na}_2(\text{WO}_4)_3$ von Högbom aus Wolframsäure in analoger Weise wie die vorerwähnte Verbindung erhalten; braune mikroskopische Krystalle. Samarium-Metawolframat $\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{WO}_3 + 35\text{H}_2\text{O}$ ist aus metawolframsaurem Baryum und Samarium-

sulfat erhalten worden; wohl geformte topasgelbe, leicht lösliche Krystalle vom spec. Gew. 3.994. Samarium-Kaliumchromat, $\text{SmK}(\text{CrO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, aus neutralem Kaliumchromat und Samariumnitrat. Krystallinischer gelber Niederschlag. — Samariumformiat, $\text{Sm}(\text{CHO}_2)_3$, krystallinisches weisses Pulver, leicht in Wasser löslich. — Samariumpropionat $\text{Sm}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, topasgelbe rhombische Tafeln vom specifischen Gewicht 1.786, von mittlerer Löslichkeit. Samariumäthylsulfat, $\text{Sm}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$, aus Samariumsulfat und Baryumäthylsulfat; grosse blassgelbe Krystalle vom specifischen Gewicht 1.879, in Wasser leicht löslich. — Samariumoxalat, $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$, aus Samariumlösungen und Oxalsäure; krystallinische weisse Fällung, löslich in Salpetersäure; verliert bei 110° $6\text{H}_2\text{O}$. Samarium-Kaliumoxalat, $\text{KSm}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + (2\frac{1}{2}?)\text{H}_2\text{O}$, aus Lösungen von Samariumnitrat und Kaliumoxalat. Amorpher weisser Niederschlag. Samariumsuccinat, $\text{Sm}_2[\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO}_2)_2]_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, aus heissen Lösungen von Samariumacetat und Bernsteinsäure. Weisses krystallinisches Pulver, kaum in Wasser löslich. Samariumtartrat, $\text{Sm}_2[\text{C}_2\text{H}_2(\text{OHCO}_2)_2]_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, aus Samariumacetatlösung und Weinsäure; krystallisches weisses Pulver, in Ammoniak löslich. — Samariumcitrat, $\text{SmC}_3\text{H}_4\text{OH}(\text{CO}_2)_3 + \text{H}_2\text{O}$, aus Samariumacetatlösung und Citronensäure; weisser krystallinischer Niederschlag, löslich in Ammoniak. — Samariumpicrat $\text{Sm}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]_3 + 8\text{H}_2\text{O}$, aus Samariumoxyd und Pikrinsäurelösung; kleine gelbe Nadeln, welche unter 100° schmelzen; specifisches Gewicht = 1.954.

F. Mylius.

Ueber die Zersetzungsproducte der Unterphosphorsäure von A. Joly (*Compt. rend.* 102, 760—763). Erwärmt man das normale Hydrat (3 g) im Wasserbad auf 70° , so verflüssigt es sich und erhitzt sich bis auf 99.5° ; der entstandene farblose oder auch schwach gelbe Syrup giebt mit Wasser unter Wärmeentwicklung (6.1 Cal. pro 1 Aeq.) eine Lösung von Phosphorig- und Phosphorsäure, welche mit Natron abgesättigt, + 27.5 Caloren entwickelt, d. h. nahezu ebensoviel, wie Phosphorig-, Phosphorsäure und unzerlegte Unterphosphorsäure: die bei der Spaltung der Unterphosphorsäure, $2\text{P}_2\text{O}_6\text{H}_4 = \text{HPO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_3$, entstehende Metaphosphorsäure geht also sofort in Orthophosphorsäure über. Die Lösungswärme der Metaphosphorsäure bei niedriger Temperatur berechnet Verfasser zu 4.63 Cal. und für Reaction HPO_3 (flüss.) + H_2O (flüss.) = H_3PO_4 (flüss.) . . . + 4.1 Cal. — Das syrupöse Gemisch von Phosphorig- und Phosphorsäure wird gegen 120° trübe, entwickelt selbstentzündliches Gas und erfüllt sich mit festem, gelbem Phosphorwasserstoff; neben letzterem ist im Rückstand ausser wenig Phosphorigsäure nur Phosphorsäure enthalten.

Gabriel.

Ueber die Verwendung der Pyrite an Stelle des Schwefels bei der Fabrikation der Schwefelsäure und die Fortschritte, welche beim Brennen derselben gemacht worden sind von Scheurer-Kestner (*Bull. soc. chim.* 45, 225). Die Abhandlung berührt die Geschichte dieses Umschwunges in der Schwefelsäurefabrikation.

Schertel.

Laboratoriumsapparate von F. W. Dafert (*Chem. Zeitg.* X, 340). Folgende Apparate sind beschrieben und abgebildet: 1) Dialysatoren, 2) Vorrichtung zum Schutze der Destillirkolben, 3) Bürette mit selbstthätiger Einstellung, 4) Vorrichtung zum Schutze gegen Feuergefahr durch Zurückschlagen von Bunsen'schen Gasbrennern.

F. Mylius.

Ueber die Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette von C. Reinhardt (*Zeitschr. anal. Chem.* 25, 11). Der Verfasser bespricht die verschiedenen Methoden, welche zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Fetten empfohlen sind.

Will.

Organische Chemie.

Ueber einige Xylolderivate von Albert Colson und Henri Gautier (*Compt. rend.* 102, 689—692; vergl. diese Berichte XIX, Ref. 24). Aus 3.2 ccm *o*-Xylol und 40 g Phosphorperchlorid bei 200° erhält man Pentachlor-*o*-xylol, $C_6H_4(CCl_3)(CHCl_2)$ vom Schmelzpunkt 53.6°, welches sich in Aether, Alkohol, Petroleum und Chloroform löst und mit verdünntem Alkohol Phtalaldehydsäure (s. unten) liefert. — 6.5 Moleküle Phosphorperchlorid mit 1 Molekül *p*-Xylol wurden 6 Stunden auf 180—200° und dann, nachdem man die Röhren geöffnet und wieder geschlossen, nochmals 4 Stunden auf 200° erhitzt; es resultirte ein Gemisch des 5- und 6fach gechlorten Xylols; beim Umkrystallisiren des Gemisches aus Aether setzte sich am Boden des Gefäßes Hexachlorxylol, $C_6H_4(CCl_2)_2$, in lanzenspitzenähnlichen Zwillingsskristallen vom Schmelzpunkt 111° ab. — Aus *m*-Xylol erhält man ein bei 286° destillirendes Hexachlorproduct, welches mit alkalischem Wasser gekocht complexe, chlorhaltige Säuren liefert, also mit einander verknüpfte Benzolkerne enthält. — Die Verbindungen $C_6H_4(CCl_2H)_2$ geben ihr Chlor völlig ab, wenn man sie am Rück-

flusskühler mit 150—200 Theilen Wasser 6—8 Stunden kocht; danach neutralisirt man die Flüssigkeit mit Soda und dunstet sie ein. Auf diese Weise wurde erhalten aus der *p*-Verbindung Terephthalaldehyd, $C_6H_4(COH)_2$, vom Schmelzpunkt 113.7° . Aus der *o*-Verbindung erhält man auf dem nämlichen Wege einen hellgelben, aus Wasser krystallisirbaren Körper vom Schmelzpunkt 52° und annähernd der Zusammensetzung des Phtalaldehyds; wenn man dagegen die saure Flüssigkeit ohne vorher zu neutralisiren eindampft, so resultirt ein öliger Körper (vergl. Hjelt, *diese Berichte* XVIII, 2879), welcher mit Ammoniak eine Grünfärbung und dann eine braunschwarze Fällung giebt (vergl. Hjelt, *diese Berichte* XIX, 411). — Isophtalaldehyd entsteht aus dem Tetrachlor-*m*-xylol (Oel von der Dichte 1.536 und dem Siedepunkt 273°) und bildet ein wasserlösliches Oel, welches mit Ammoniak eine analoge Reaction wie der Terephthalaldehyd zeigt. — Phtalaldehydsäure (Phenylenglyoxylsäure), $C_6H_4(COH)(CO_2H)$, entsteht, wenn man Pentachlor-*o*-xylol (s. oben) 12 Stunden mit Wasser kocht und die entstandene Säure von Zeit zu Zeit neutralisirt; nachdem das Chlorid verschwunden, dampft man auf dem Wasserbade ein, extrahirt den Rückstand mit Aether und krystallisirt den vom Aether aufgenommenen Körper aus Wasser um, wobei citronengelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 97.2° und der Dichte 1.404 resultiren. (Racine, *diese Berichte* XIX, 778, giebt den Schmelzpunkt $98—100^\circ$ an; Ref.)

Gabriel.

Monochloressigsäureamyläther von Louis Hugoung (*Bull. soc. chim.* 45, 328). Erhitzt man gleiche Moleküle Monochloressigsäure und Amylalkohol in Gegenwart einer kleinen Quantität Schwefelsäure einige Minuten zum Sieden und giesst den Inhalt des Kolbens in kaltes Wasser, so scheidet sich der Monochloressigsäureamyläther als ein schweres Oel aus, welches im reinen Zustande bei 190° siedet, die Dampfdichte 5.7 und bei 0° das specifische Gewicht 1.063 besitzt und den Geruch des essigsauren Amyläthers zeigt.

Schertel.

Ueber den Methylendiäthyläther von Louis Henry (*Bull. soc. chim.* 45, 337). Gegenüber den Bemerkungen von W. H. Greene (s. *diese Berichte* XIX, Ref. 208) sucht der Verfasser durch Mittheilung seiner Analysen die Reinheit des von ihm dargestellten Methylendiäthyläthers nachzuweisen.

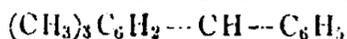
Schertel.

Ueber einige gechlorte Aether von L. Godefroy (*Compt. rend.* 102, 869—872). Chlorvinylmethyläther, $ClCH:CH.O C_2H_5$, entsteht aus Zinkstaub (welcher zweckmässig zuvor in Kupfersulfat getaucht war) und der Verbindung $C_6H_{12}Cl_2O_3$, welche auftritt, wenn Chlor durch ein Gemisch von Kaliumbichromat und Alkohol streicht. Die Reaction verläuft wie folgt: $C_6H_{12}Cl_2O_3 + Zn + H_2O = 2ZnO + HCl + C_2H_5OH + C_4H_7ClO$; der Chloräther ist flüssig,

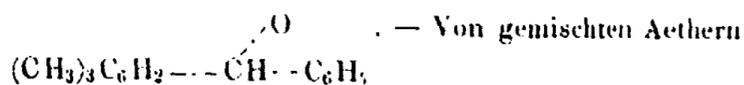
kocht bei 123°, hat die Dichte 1.0361 bei 19°, riecht süßlich, durchdringend, löst sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser, addirt Chlorwasserstoff (wobei anscheinend Lieben's Dichloräther entsteht), reducirt ammoniakalische Silberlösung, geht an feuchter Luft unter gewissen Bedingungen in eine glasige Verbindung, $(C_4H_7ClO)_3 + H_2O$, über und liefert mit Chlor Trichloräther, $C_4H_7Cl_3O$; letzterer raucht an der Luft, siedet unter partieller Zersetzung bei 157°, riecht nach Heu, giebt mit Natriumäthylat Dichloracetal, $CHCl_2CH(OC_2H_5)_2$, und wird durch 50procentige, siedende Natronlauge übergeführt in Dichlorvinyläthyläther; $CCl_2:CH.OC_2H_5$. Selbiger kocht bei 145°, riecht süß, durchdringend, löst sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser, reducirt ammoniakalische Silberlösung und nimmt Brom und Chlor auf. Im letzteren Fall entsteht Tetrachloräther, $CCl_3.CHCl.OC_2H_5$, welcher bei 180—185° kocht, krausemünze- und terpeninähnlich riecht, mit der von Henry aus Chloralalkoholat und Phosphorperchlorid erhaltenen Substanz identisch erscheint und mit 50procentiger Natronlauge übergeht in Trichlorvinyläther, $CCl_2:CCl.OC_2H_5$, welcher eine bei 160° siedende, krausemünzeähnlich riechende Flüssigkeit von der Dichte 1.3322 bei 19° darstellt, sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löst und mit Chlor in Pentachloräther, $C_2Cl_5.OC_2H_5$, eine stechende und aromatisch riechende, gegen 190° siedende, rauchende Flüssigkeit, übergeht.

Gabriel.

Ueber Phenylmesitylencarbinol und seine hauptsächlichsten Aether von Louise (*Bull. soc. chim.* 45, 231). Nascirender Wasserstoff führt das Benzoylmesitylen (*diese Berichte* XVI, 966) theils in Benzylmesitylen oder in dessen Elemente Mesitylen und Toluol, theils in den secundären Alkohol Phenylmesitylencarbinol über. Der Phenylmesitylencarbinol siedet bei 330° und geht als farblose Flüssigkeit über, welche bei gewöhnlicher Temperatur zu einer zähen Masse wird, welche nur sehr langsam zur Krystallisation zu bringen ist. Die Krystalle schmelzen bei 34° C. — Aether des Phenylmesitylencarbinols. Kocht man das Carbinol mit einer Mischung von gleichem Gewicht Wasser und Schwefelsäure, so geht es in ein farbloses, sprödes Harz über, welches in Alkohol wenig, in Aether, Aceton, Chloroform reichlich sich löst. Aus diesen Lösungsmitteln scheidet sich die Verbindung in farblosen, glänzenden Krystallen aus, welche bei 137° schmelzen. Die Zusammensetzung des Aethers entspricht



der Formel



des Carbinols wurden dargestellt der Aethyläther, dessen Krystalle bei 32° schmelzen, der Essigsäureäther, klare, farblose Prismen

vom Schmelzpunkt 52° , und der Benzoësäureäther, welcher bei 94° schmilzt.

Schertel.

Ueber die Flüchtigkeit der sauerstoffhaltigen Nitrile von Louis Henry (*Compt. rend.* 102, 768—772). Verfasser vergleicht die Eigenschaften von cyanameisensaurem Aethyl, $\text{CN} \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_2\text{CH}_3$ (Siedep. $115-116^{\circ}$, Dichte 1.0139 bei 13.5°), und Acetoxyacetonitril, $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (Siedep. 175° bei 767 mm, Dichte 1.1003 bei 13.5°), ferner von cyanessigsäurem Aethyl, $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (Dichte 1.0664 bei 13.5°), und Acetoxypropionitril, $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (Dichte 1.077 bei 13.5°), beide sieden bei $205-208^{\circ}$; er zieht folgende Schlüsse: Die Nachbarschaft von O und N im Complex $\text{CO} \cdots \text{CN}$ bewirkt besondere Flüchtigkeit und Siedepunktserniedrigung; diese Wirkungen hören auf, wenn CH_2 zwischen CO und CN tritt.

Gabriel.

Untersuchungen über von der *m*-Amidobenzoësäure abgeleitete, complicirtere Amidosäuren (*Ann.* 282, 129—168). I. Ueber Oxalamidobenzoësäuren von Hugo Schiff, p. 129—145. Die Arbeit ist im Wesentlichen bereits früher (*diese Berichte* XVII, 401) mitgetheilt. Aethoxalbenzamsäure (*m*-Benzamoxalsäureäther¹⁾), $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, bildet seidenglänzende Nadeln, welche bei $100-110^{\circ}$ zu einem Krystallpulver zerfallen und mit alkoholischem Ammoniak Ammoniumamidoxalbenzamat, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{NH}_4$, liefern; letzteres tritt in wasserlöslichen, gelblichen Krystallwarzen auf und zerfällt, erhitzt, in Oxamid, Ammoniak und Oxaldibenzamsäure. Aniloxalbenzamsäure (Benzamanilid), $\text{NHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, entsteht aus obiger Aethylverbindung und Anilin, bildet alkohollösliche Blättchen und schmilzt bei $300-305^{\circ}$ unter Zersetzung. Aethoxalbenzamid (*m*-Amidobenzamoxaläther), $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CONH}_2$, liefert mit Ammoniak resp. Anilin anscheinend das entsprechende Amid resp. Anilid. Aethoxalbenzamanilid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CONHC}_6\text{H}_5$, atlasglänzende, bei 180° schmelzende Nadelbüschel, entsteht aus Amidobenzanilid und Oxaläther und wird durch Ammoniak resp. Anilin in Amido- resp. Aniloxalbenzamanilid verwandelt; ersteres bildet kleine Krystalle, letzteres glänzende, bei $290-295^{\circ}$ schmelzende Nadeln. Oxaldibenzamidsäure, $\text{C}_2\text{O}_2(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CONH}_2)(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H})$, aus Aethoxalbenzamsäure und Amidobenzamid, ist ein weißes, nicht unzersetzt schmelzendes, kaum in Wasser, wenig in Alkohol lösliches Krystallpulver (das zugehörige Oxaldibenzamidamid ist l. c. Oxalyldibenzamsäure-

¹⁾ Die früher gebrauchten Namen stehen in Klammern.

diamid genannt). — Carbodibenzamid, $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ entsteht aus Harnstoff und Amidobenzamid bei 140° als weisses, wenig in Alkohol und (unverändert) in Schwefelsäure lösliches Pulver. Oxal-*m*-amidobenzoësäure, $\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{NHC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ (vergl. Griess, *diese Berichte* XVI, 336, Anm.) wird aus 7 Theilen Amidobenzoësäure und 6 Theilen Oxalsäure durch $\frac{1}{2}$ - bis $\frac{3}{4}$ stündiges Erhitzen auf 150 — 155° erhalten, bildet kugelig vereinte Nadeln. ist bei 120° wasserfrei und beginnt bei 220 — 225° sich zu zersetzen. Ueber Malon(yl)dibenzamsäure und Aethoxymaloubenzamsäure (*m*-Benzammalonsäureäther) vergl. l. c.

II. Ueber die Benzamsäuren einiger einbasischen und zweibasischen Säuren von G. Pellizzari, p. 145—156. a) *Oxalsäurereihe*. Ueber Succin(yl)dibenzamsäure, Aethylsuccinbenzamsäure (Benzamsuccinsäureäther), Amido- und Anilossuccinbenzamsäure (Benzamsuccinamid und -anilid), Succinbenzamsäure (Benzamsuccinsäure), Succin(yl)amidobenzoësäure, Sebacyldibenzamsäure, Aethylsebacylbenzamsäure, (Benzamsebacylsäureäther), Sebacylbenzamsäure (Benzamsebacylsäure), Phtalamidobenzoësäure und -äther hat Verfasser selber in *diesen Berichten* XVIII, 214 publicirt. b) *Fettsäurereihe*. Die Fettsäure wurde als Aether oder Amid in Anwendung gebracht. Formamidobenzoësäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{COH}$ (aus Formamid bei 120 — 150°), bildet concentrisch gruppirte Nadeln, löst sich leicht in Alkohol und heissem Wasser, wenig in Aether und Benzol, schmilzt bei 225° und zersetzt sich wenig oberhalb glatt in Ameisensäure und Polyanhydride der Amidobenzoësäure. Acetamidobenzoësäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_2\text{H}_5\text{O}$ (aus Amid oder Aether, bei 150° ; vergl. Foster, 1860), ist ein weisses, bei 240 — 241° schmelzendes Krystallpulver. Butyramidobenzoësäure, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_4\text{H}_7\text{O}$ (aus dem Aether; bei 180°), bildet warzenförmig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 208 — 209° . Oenanthamidobenzoësäure, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{NHC}_7\text{H}_{13}\text{O}$ (aus dem Aether; das Gemisch wird 8 Stunden gekocht), stellt farblose, bei 202° schmelzende Nadeln dar und ist leicht in Alkohol, ziemlich in Aether, kaum in Wasser löslich. c) *Benzamidobenzoësäuren*. Benzamidobenzoësäure, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}$, mittelst Benzamids bei 180° oder durch Kochen mit Aethyläther bereitet, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, bei 248° schmelzenden Prismen, löst sich wenig in Wasser (ist verschieden von Cahours' (1857) und Foster's (1860) Benzamidobenzoësäure); ihr Anilid erhält man in silberglänzenden, alkohol-, äther- und benzollöslichen Blättchen vom Schmelzpunkt 225° . Bei der Einwirkung von Amidobenzoësäure auf Benzoësäure (s. o.) treten als unlösliches, über 300° schmelzendes Nebenproduct anscheinend Gemische von Benzoyldi- und -tribenzamsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_4$ und $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_5$, auf.

d) *Oxysäuren* kamen als freie Säuren in Verwendung. Glycolamidobenzoësäure, $C_7H_5O_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2OH$ (das Gemisch wurde bis 150° erhitzt), gewinnt man in glänzenden, bei 212° schmelzenden Nadeln, welche leicht von kochendem Wasser und Alkohol, wenig von Aether aufgenommen werden, mit Acetanhydrid ein Monoacetyl-derivat (farblose, bei 198° schmelzende, ätherlösliche Nadeln) liefern

und auf 220° erhitzt in Glycolidamidobenzoësäure, $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ N \\ | \\ CO \end{matrix}$.

$C_6H_4 \cdot CO_2H$ (gelbliches Krystallpulver vom Schmelzpunkt $246-248^\circ$), übergehen. Lactamidobenzoësäure, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_7H_5O_2$, entsteht aus Gährungsmilchsäure und bildet farblose, bei $161-162^\circ$ schmelzende Prismen (ihr Acetylproduct schießt aus siedendem Wasser in bei 148° schmelzenden Krystallwarzen an); daneben tritt eine in kochendem Wasser nicht lösliche Materie auf, aus

welcher sich Lactidamidobenzoësäure, $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \\ | \\ CH \end{matrix}$ $N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$,

isoliren lässt, die auch aus der vorher genannten Säure bei 240° entsteht und ein bei 243° schmelzendes, wenig in Wasser, leicht in Alkohol lösliches Krystallpulver darstellt. Salicylamidobenzoësäure, mittelst Salicylamids bei $200-220^\circ$ bereitet, wird aus Weingeist als weisses Krystallpulver erhalten, erweicht bei 250° und zersetzt sich unter partieller Schmelzung über 260° .

III. Ueber Tartramido- und Malamidobenzoësäuren von Hugo Schiff, p. 156-168. Werden 20 g Weinsäure und 14 g Amidobenzoësäure fein gepulvert 4 Stunden auf etwa $150-160^\circ$ erhitzt, so erhält man ca. 24 g gemischte Tartramidobenzoësäuren, welche zu etwa gleichen Theilen löslich und unlöslich sind. Der in Wasser fast unlösliche Antheil enthält Tartryldibenzamsäure, $[---CH(OH) \cdot CO \cdot NHC_7H_5O_2]_2$, und deren inneres Anhydrid, Tartrandibenzam-

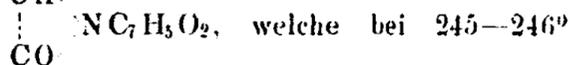
säure, $C_7H_5O_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CHOH---CH$ $\begin{matrix} | \\ N \cdot C_7H_5O_2 \\ | \\ CO \end{matrix}$; erstere kry-

stallisirt aus Alkohol als mikrokrystallinisches Pulver, bildet mit Alkalien gelbe Salze, ein blaues Kupfersalz, $(C_{18}H_{14}N_2O_8(CuOH)_2)$, und geht durch siedendes Acetanhydrid anscheinend in letztere Säure über, welche ein alkoholunlösliches, grüngelbes Pulver darstellt, deren bei 190° getrocknetes Kupfersalz die Formel $C_{18}H_{14}N_2O_7$ zeigt. Der wasserlösliche Antheil des Reactionsproductes enthält Tartrylbenzamsäure, $CO_2H \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CO \cdot NHC_7H_5O_2$, und deren Anhydrid, die Tartranbenzamsäure, $CO_2H \cdot CHOH \cdot$

CH $N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$; erstere bildet die erste Krystallisation, schießt

CO

aus Wasser oder Alkohol in strohgelben Krusten oder Warzen an und bildet leicht lösliche Alkali- und Erdalkalisalze; letztere findet sich in den späteren, prachtvoll fluorescirenden Krystallanschlüssen, stellt nach dem Trocknen und Reinigen hellgelbe Krusten und blumenkohlähnliche Aggregate dar, geht beim Umkrystallisiren theilweise in erstere Säure über, bildet gelbe oder dichroitisch grüngelbe Lösungen mit Alkalien und Erdalkalien (analysirt wurden die Salze $C_{11}H_7BaNO_6$ und $C_{11}H_7CuNO_6$) und liefert mit Alkohol und Anilin erwärmt seidenglänzende Nadeln von Tartranilbenzamsäure, $C_6H_5NH.CO.CHOH---CH$.



unter Zersetzung schmilzt und ein bei $197-200^\circ$ unter beginnender Zersetzung schmelzendes Acetylproduct (Nadeln) bildet. Tartrylbenzamsäure oder ihre Anhydrosäure geht bei $200-210^\circ$ in ein gelbes, kaum krystallinisches Pulver über, welches wahrscheinlich Benzamtartridsäure, $C_{11}H_7NO_5$, darstellt und ein grünes Kupfersalz, $C_{11}H_5(CuOH)NO_5$, liefert. Durch Erhitzen von Benzamid mit Tartrylbenzamsäure auf 140° entsteht Tartryldibenzamidsäure, $NH_2.C_7H_4O.NHCO(CHOH)_2CO.NH.C_7H_5O_2$, als weisses, nicht in Wasser, wenig in Alkohol lösliches Pulver, welches ein hellblaues Kupfersalz, $C_{18}H_{15}CuN_3O_7 + H_2O$, bildet; daneben tritt eine nicht in Alkohol lösliche, aus Eisessig in Schuppen anschliessende, nicht saure Verbindung, anscheinend Tartrandibenzamimid, $C_{18}H_{13}N_3O_5$, auf. 3 Th. kryst. Aepfelsäure mit 4 Th. Amidobenzoösäure längere Zeit auf $140-150^\circ$ erhitzt geben Malyldibenzamsäure, $(CH_2.CHOH)[CO.NH.C_7H_5O_2]_2$, ein fast farbloses, sehr wenig in Wasser und Alkohol lösliches Krystallpulver, aus welchem ein hellblaues, wasserunlösliches Kupfersalz, $(C_{18}H_{13}N_2O_7)Cu_3$, bereitet wurde. Gabriel.

Ueber die Oxydation der Säuren aus Fetten von H. Carotte (*Compt. rend.* 102, 692—693). Im Anschluss an frühere Versuche (*diese Berichte* XIX, Ref. 62) hat Verfasser gefunden, dass bei der Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.36) aus käuflicher Stearinsäure (Gemisch von Stearin- und Palmitinsäure) sich Bernstein- und Glutarsäure bilden und aus Oelsäure Glutarsäure entsteht. Gabriel.

Das Mannitdichlorhydrin und dessen Reduction von A. Ssiwolobow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1886 [1], 135—141). Von allen Methoden, die zur Darstellung der Chlorhydrine des Glycerins und anderer Alkohole benutzt werden, erwies sich zur Gewinnung des Mannitdichlorhydrins das folgende Verfahren als das vortheilhafteste. Die aus 1 Theil Mannit und 10 Theilen käuflicher Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.19 dargestellte Lösung wird in ge-

wöhnliche, verhältnissmässig breite Röhren aus leicht schmelzbarem Glase vertheilt, die dann zugeschmolzen und 20 Stunden hindurch auf 105—107° erhitzt werden. Von den über 1000 Röhren, die auf diese Weise behandelt worden waren, platzte keine einzige. Der Inhalt der Röhren wird bei ungefähr 40° bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Das Dichlorhydrin scheidet sich hierbei in Krystallen aus, die von dem Syrup getrennt und abgesperrt werden. Die abgepresste, schmutzige Masse wird in warmem Wasser gelöst und wieder bis zur Krystallisation eingedampft. Die Krystalle werden dann in heissem Alkohol gelöst und durch Thierkohle filtrirt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Erkalten das Mannitdichlorhydrin in feinen, weissen Blättchen mit Perlmutterglanz aus. In der Voraussetzung, den vierwerthigen Alkohol $C_6H_{10}(OH)_4$ zu erhalten, versucht Verfasser die Reduction des erhaltenen Mannitdichlorhydrins mittelst Natriumamalgam in wässriger Lösung. Die Versuche blieben jedoch erfolglos, da die Reaction in der Weise verläuft, dass durch Einwirken des Alkalis zuerst ein Molekül Chlorwasserstoff entzogen und das Mannitaammonochlorhydrin gebildet wird, welches dann, wenn die Reduction 2—3 Monate lang fortgesetzt wird, noch 1 Molekül Chlorwasserstoff abspaltet und in das zweite Anhydrid des Mannits — das β -Mannid übergeht (*diese Berichte* XVII, Ref. 282). Das β -Mannid ist ein fester bei 119° schmelzender Körper, der sich leicht in Alkohol und noch leichter in Wasser löst. In Aether ist er unlöslich. 100 Theile einer bei 15° gesättigten wässrigen Lösung enthalten 60 Theile β -Mannid. 100 Th. einer bei — 16° gesättigten Lösung in Alkohol enth. 2.6 Th. β -Mannid.

100	»	»	0°	»	»	»	»	»	»	4.8	»	»
100	»	»	+ 12°	»	»	»	»	»	»	6.8	»	»

Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich in feinen, nadelförmigen Prismen aus, während aus der Lösung in Wasser grosse, glänzende Prismen erhalten werden. Unter einem Drucke von 16 mm sublimirt das β -Mannid fast ohne Zersetzung zwischen 206—210°. Bei gewöhnlichem Drucke kann es langsam schon bei 140° sublimirt und in feinen Nadeln erhalten werden. Das β -Mannid ist rechts drehend $[\alpha]_D = 94.05^\circ$. Eine ammoniakalische Silberoxydlösung wird durch β -Mannid schon bei schwachem Erwärmen reducirt. Jawen.

Anilide der Galaktose und Lävulose von Ssorokin (verl. Mittheil. *Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1886 [1], 129—132). Da nach den Versuchen von Sachsse (*diese Berichte* IV, 908) angenommen werden konnte, dass unter Abänderung der Reactionsbedingungen andere Resultate erhalten werden könnten, als die, welche Schiff (*Ann. Chem.* 140, 123) bei der Darstellung des Glycoseanilids fand, wiederholte Verfasser die Versuche des letzteren, indem er ein Gemisch von Glycose (1 Mol.) und Anilin (5 Mol.) im Oelbade nur

so lange erhitzte, bis die Masse in's Sieden kam. Nach dem Erkalten wurde mit Aether verdünnt, die sich hierbei ausscheidende Substanz in heissem Alkohol gelöst und daraus umkrystallisirt. Die erhaltenen nadelförmigen, zu Sternen gruppirten Krystalle erwiesen sich, einerlei ob Galaktose oder Lävulose angewandt worden war, als identisch mit dem Glycoeanilid $C_{12}H_{17}NO_2$ von Schiff. Das auf dieselbe Weise aus der Dextrose entstehende Anilid konnte von den gleichzeitig entstehenden braunen Nebenproducten nicht getrennt werden.

Jawein.

Untersuchung von Melitose oder Raffinose aus Melasse, Baumwollsamem und Eucalyptusmanna. Erste Abhandlung (*Ann.* 282, 169—205). I. Literarische Einleitung von B. Tollens (p. 169—172). — II. Versuche mit Melasse- und Baumwollraffinose von P. Rischbiet und B. Tollens (p. 172—201). — III. Melitose aus Eucalyptusmanna von B. Tollens (p. 201—204). Die Resultate vorliegender Abhandlungen sind bereits früher von den Verfassern in diesen Berichten XVIII, 2611 mitgetheilt. Hinzuzufügen ist, dass Tollens die beabsichtigten Versuche (l. c. 2616, Anm.) angestellt und gefunden hat, dass Eucalyptusmelitose ganz ebenso wie Melasseraffinose vollständig vergärrt: Melitose und Raffinose sind also identisch. — IV. Versuch, die Raffinose in Gemengen quantitativ zu bestimmen von R. Creydt und B. Tollens (p. 205; vergl. l. c. 2613, Anm. 2).

Gabriel.

Ueber die Existenz der näheren Bestandtheile des Milchzuckers in den Pflanzen von A. Müntz (*Compt. rend.* 102, 624 bis 627). Von den beiden durch Spaltung des Milchzuckers erhältlichen Producten, Galaktose und Glucose (aus denen sich der Milchzucker im Thierkörper vielleicht aufbaut), kommt in den Pflanzen Glucose als solche oder als Stärke, Cellulose u. s. w. vor. Verfasser zeigt nun, dass auch das zweite Spaltungsproduct, Galaktose, aus vielen Pflanzen resp. Pflanzenstoffen erhältlich ist; so erhielt er sie durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure aus arabischem Gummi (s. a. Kiliani, *diese Berichte* XI, 2304, Claësson, ebend. XIV, 1270) und aus allen anderen Gummisorten, ferner aus Pflanzenschleimen (z. B. Isländisch Moos) und Pektinstoffen (vergl. a. Claësson, l. c.).

Gabriel.

Nähere Bestandtheile des Milchzuckers in den Pflanzen von A. Müntz (*Compt. rend.* 102, 681—684). Verfasser constatirt im Anschluss an die vorangehend referirte Abhandlung, dass die verschiedenen Stoffe wie Gummiarten, Schleimstoffe u. s. w. aus welchen Galaktose erhalten werden kann, sich im Pflanzenreich sehr weit verbreitet und besonders in den Nährpflanzen vorfinden, so z. B. in Getreidesorten, Hülsenfrüchten, Obst, Wurzel- und Knollengewächsen, Gemüsen und Viehfutter.

Gabriel.

Ueber die Spaltung des traubensauren Natrium-Ammoniums und Natrium-Kaliums von G. Wyruboff (*Compt. rend.* 102, 627 bis 629). Die Spaltung der beiden traubensauren Salze in rechts- und linksweinsaure Salze bei der Krystallisation wird nicht, wie Bichat (*diese Berichte* XIV, Ref. 210) annimmt, durch atmosphärischen Staub, sondern lediglich durch die verschiedene Löslichkeit veranlasst, welche ihrerseits von der Temperatur abhängt; so scheidet sich z. B. aus einer vor atmosphärischem Staub nicht geschützten Lösung von traubensaurem Natrium-Ammonium unterhalb 28° (z. B. 26—28°) nur rechts- und linksweinsaures Salz, oberhalb 28° (z. B. 28—30°) nur traubensaures Salz ab; und wenn man in eine bei 45—50° gesättigte und nicht unter 30° erkaltete Lösung des nämlichen traubensauren Salzes selbst einen Seignettesalzkristall einwirft, scheidet sich doch nur das traubensaure Doppelsalz an (vergl. folg. Ref.).

Gabriel.

Ueber die Spaltung der durch Ausgleich optisch inactiven Substanzen von E. Bichat (*Compt. rend.* 102, 766—767). Den Ausführungen Wyruboff's (s. vorangeh. Ref.) gegenüber bemerkt Verfasser u. A., dass bei seinen (Bichat's) Versuchen traubensaures Salz sich unterhalb 28° abgeschieden habe, obgleich rechts und links weinsaures Natron und Ammoniak jedes für sich weniger löslich ist als das entsprechende traubensaure Salz.

Gabriel.

Zur Kenntniss des Diacetonamins von Hugo Weil (*Ann.* 282, 206—214). Das Anhydrid der Amidotrimethylbutyllactinsäure, $C_7H_{13}NO_2$, welches nach Heintz (*diese Berichte* XI, 1465) beim Verseifen des aus Diacetonamin und Blausäure erhältlichen Nitrils entsteht, wird vom Verfasser auf Grund vorliegender Untersuchung als Dioxytrimethylpyrrolin (über Pyrrolin und Pyrrolidin vergl. Ciamician und Magnaghi, *diese Berichte* XVIII, 2079) aufgefasst. Verfasser erhielt diese Verbindung nach einem etwas modificirten Verfahren zu 30 pCt. des angewandten Diacetonaminoxalats und gewann als Nebenproduct Amidotrimethylbutyllactinsäure, $C_7H_{15}O_3N$, in farblosen Prismen, welche sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol und Aether lösen, bei 210° schmelzen und höher erhitzt sich glatt in Wasser und Dioxytrimethylpyrrolin spalten. Letzteres schmilzt bei 202°, ist leicht in heissem Alkohol, sehr wenig in Benzol, Ligroin, Chloroform und Aether löslich, giebt mit Phosphorpentachlorid verrieben eine krystallisirte, bei 158° schmelzende Verbindung $C_7H_{12}ONCl$ und geht mit 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure in 1½ bis 2 Stunden bei 100° unter Wasserverlust in Anhydrodioxytrimethylpyrrolin, $C_7H_{11}NO$, über, welche Base bei 141.5° schmilzt, gegen 240° siedet, sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwieriger in Benzol und Ligroin löst, mit Wasserdampf merklich flüchtig ist und durch Jod-

wasserstoff und Phosphor bei 180° oder durch Alkohol und Natrium zu Oxytrimethylpyrrolin, $C_{17}H_{13}ON$, reducirt wird; diese Base schmilzt bei 79.5° , ist in Wasser, Aether, Alkohol, Benzol und Ligroin leicht löslich, leicht sublimirbar und leicht flüchtig mit Wasserdampf, geruchlos, liefert eine Nitrosoverbindung $C_7H_{12}N_2O_2$ (gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 98°) und wird durch Destillation mit Zinkstaub in (?) Trimethylpyrrolidin, $C_7H_{13}N$, ein schwachgelbes, stark alkalisches Oel, verwandelt.

Gabriel.

Ueber einige Indolderivate von S. Hegel (*Ann.* 232, 214—221). Die Verbindungen der secundären aromatischen Hydrazine mit Brenztraubensäure verlieren, mit Säuren behandelt, die Elemente des Ammoniaks und geben alkylirte Indolcarbonsäuren (vergl. E. Fischer und O. Hess, *diese Berichte* XVII, 559); Verfasser hat in vorliegender Arbeit diese Reaction mit den Methyl- und Aethylderivaten des *o*- und *p*-Tolylhydrazins erfolgreich durchgeführt. Methyl-*p*-tolylhydrazinbrenztraubensäure, $C_{11}H_{14}N_2O_2$, bildet leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und heissem Ligroin lösliche, grosse, gelbe Krystalle, welche bei 81° erweichen, bei 83.5° unter Zersetzung schmelzen und mit 20 Theilen 10 proc. Salzsäure auf dem Wasserbade in Methyl-*p*-tolindolcarbonsäure, $C_{11}H_{11}NO_2$, übergehen; selbige stellt weisse Nadeln dar, schmilzt unter Gasentwicklung bei 221° , löst sich in warmem Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer in Aether, nicht in Ligroin, liefert, längere Zeit auf 220 — 230° erhitzt, Methyl-*p*-tolindol, ein wesentlich bei 242 — 245° destillirendes Oel, und wird (in neutraler Lösung) durch Natriumhypochlorit in eine bei 135° schmelzende, gelbe Chlorverbindung verwandelt, welche durch Kochen mit Wasser partiell in Methylpseudotolisatin, $C_{10}H_9NO_2$ (rothe Nadeln vom Schmelzpt. 148°) übergeht. — Aethyl-*p*-tolylhydrazinbrenztraubensäure, $C_{12}H_{16}N_2O_2$ (Nadelbüschel) ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich; Aethyl-*p*-tolindolcarbonsäure, $C_{12}H_{13}NO_2$ (mittelt Phosphorsäure bereitet), schmilzt bei 202° , löst sich nicht in Ligroin, leicht in den übrigen üblichen Lösungsmitteln; Aethyl-*p*-tolindol, $C_{11}H_{13}N$, ein Oel, destillirt grösstentheils bei 253 — 255° ; Aethylpseudo-*p*-tolisatin, $C_{11}H_{11}NO_2$, bildet dunkelrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 109° (vergl. Duisberg, *diese Berichte* XVIII, 199). — Methyl-*o*-tolindolcarbonsäure, $C_{11}H_{11}NO_2$ (durch Phosphorsäure bereitet) schmilzt bei 209 — 210° , löst sich in Benzol, sehr leicht in Alkohol, schwer in Ligroin, bildet verfilzte Nadeln; Methyl-*o*-tolindol ist ein mit Wasserdampf flüchtiges, indolartig riechendes Oel; die Carbonsäure liefert mit Natriumhypochlorit (s. o.) behandelt ein Chlorproduct vom Schmelzpunkt 152° (Blättchen, leicht in Alkohol, Aether, Benzol löslich), welches durch

Kochen mit Wasser ziegelrothe, bei 157° schmelzende Nadeln von Methylpseudo-*o*-tolisatin, $C_{10}H_9NO_2$, liefert. Gabriel.

Ueber einige Derivate des Trimethylen- und Aethylen-diamins von Emil Fischer und H. Koch (*Ann.* 232, 222—228; vergl. *diese Berichte* XVII, 1799). Durch sechsständiges Erhitzen auf 180° liefert ein äquimolekulares Gemisch von Aethylcarbonat mit Trimethylen- resp. Aethyldiamin die Verbindungen $C_3H_6 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{matrix} \text{CO}$ resp. $C_2H_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{matrix} \text{CO}$, d. h. Trimethylencarbamid resp. Aethylencarbamid. Ersteres bildet feine, weisse Nadeln, schmilzt bei 260°, ist in kleinen Mengen unzersetz destillirbar, löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether und geht durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in feine, bei 275° schmelzende Blättchen ($C_4H_4N_2O_2$?) über. Trimethylendiurethan, $C_3H_6(NHCO_2C_2H_5)_2$, entsteht, wenn man eine ätherische Lösung von Aethylchlorocarbonat mit einer alkohol-ätherischen Lösung der Base versetzt; es schmilzt bei 42°, krystallisirt in Prismen, destillirt bei 30 mm Druck gegen 210° unzersetzt, ist leicht in Aether, Alkohol, Chloroform und verdünnten Säuren, schwer in Ligroin, fast gar nicht in Wasser löslich und zerfällt, bei gewöhnlichem Luftdruck destillirt, theilweis in Trimethylencarbamid und Kohlensäureäther. Trimethylen-dicarbamid, $C_3H_6(NHCONH_2)_2$, wird am besten aus dem salzsauren Trimethyldiamin (Lösung) und Silbercyanat bei 100° bereitet, bildet weisse, bei 182° schmelzende Nadeln und löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, fast nicht in Aether. Aethylencarbamid (s. o.) schmilzt bei 131°, bildet Nadeln, ist leicht in Wasser und heissem Alkohol, schwer in Aether löslich. Aethyldiurethan, $C_2H_4(NHCO_2C_2H_5)_2$ (Darst. wie oben) wurde durch Destillation bei 30 mm Druck gereinigt, stellt farblose, bei 112° schmelzende Nadeln dar und ist leicht in Alkohol und Aether, ziemlich schwer selbst in heissem Wasser löslich. Gabriel

Ueber einige Verbindungen des Phenylhydrazins von Max Pickel (*Ann.* 232, 228—233). Benzophenon mit einem kleinen Ueberschuss von Phenylhydrazin und dem gleichen Volumen Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt, liefert farblose Nadeln der Verbindung $(C_2H_5)_2C \cdot N_2H \cdot C_6H_5$ vom Schmelzp. 137°, welche nicht in Wasser, ziemlich schwer in heissem Alkohol löslich ist und mit Salzsäure (20proc.) wieder in ihre Componenten zerfällt. (Nachweis von Benzophenon; E. Fischer, *diese Berichte* XVII, 1576.) Benzoïnphenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(C_6H_5) : N_2HC_6H_5$, entsteht analog der vorigen Verbindung aus Benzoïn, schmilzt bei 155°, bildet Nadeln und ist nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloro-

form, schwer in Ligroin löslich. Benzilphenylhydrazin, $(C_6H_5 \cdot C)_2(N_2HC_6H_5)_2$, entsteht aus Benzil (wie oben), stellt schwach gefärbte, feine Nadeln dar, schmilzt bei 225° , löst sich leicht in heissem Chloroform und Benzol, schwer in Aether und Alkohol. Glyoxal-diphenylhydrazin, $(CH_2) \cdot (N_2HC_6H_5)_2$ (aus Glyoxal resp. dessen Disulfidverbindung; vergl. Fischer, l. c.) tritt in Nadeln oder Blättchen (Rosetten) auf, schmilzt bei $169-170^\circ$, ist fast gar nicht in Wasser und Ligroin, ziemlich leicht in heissem Alkohol, Benzol, Chloroform löslich und liefert ein rothgelbes Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}N_4 \cdot HCl$, welches bei $155-156^\circ$ schmilzt und durch Wasser zerlegt wird. Nitrobenzylidenphenylhydrazine, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot N_2HC_6H_5$, aus *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd, schmelzen bei 153° resp. 121° (vergl. v. Schröder, *diese Berichte* XVII, 2097) resp. 155° und bilden rothe Nadeln. Phthalylphenylhydrazin, $C_6H_4 \cdot (CO)_2 \cdot N_2HC_6H_5$ (aus Phthalylechlorid in ätherischer Lösung; vergl. Hütte, *diese Berichte* XIX, Ref. 69) krystallisirt in gelben Nadeln, schmilzt bei 178° und ist nicht in Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform löslich.

Gabriel.

Einwirkung von Bromacetophenon auf Phenylhydrazin von Otto Hess (*Ann.* 232, 234—235). Die alkoholischen Lösungen beider Substanzen werden unter Kühlung vermischt; die Mischung lässt nach $\frac{1}{4}$ Stunde Krystalle ausfallen, welche abfiltrirt und mit Wasser vom Phenylhydrazinbromhydrat befreit werden. Die Substanz hat die Formel $C_6H_5N_2 \cdot C_2H_2 \cdot C_6H_5$, bildet gelbe Nadeln, schmilzt bei 137° , zersetzt sich mit Mineralsäuren, lässt sich gut aus heissem Alkohol und Ligroin umkrystallisiren und löst sich sehr leicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure.

Gabriel.

Ueber Naphtylhydrazine von Emil Fischer (*Ann.* 232, 236—243). α -Naphtylhydrazin. 50 g α -Naphtylamin werden mit 50 g concentrirter Salzsäure sehr fein zerrieben, dann mit 400 g Salzsäure (spec. Gew. = 1.1), darnach unter Schütteln mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt, filtrirt und das dunkelbraune Filtrat in eine kalte, salzsaure Lösung von 250 g krystallisirtem Zinnchlorür unter Umrühren eingetragen; alsdann erwärmt man auf dem Wasserbade bis der Niederschlag grösstentheils gelöst und die Flüssigkeit fast entfärbt ist. Beim Erkalten scheidet sich ein Krystallbrei des salzsauren Hydrazins aus, den man abfiltrirt, in heissem Wasser löst und mit Natronlauge zersetzt: Das frei gewordene Hydrazin fällt theils aus, theils wird es mit Alkoholäther extrahirt, mit Aether gewaschen und rasch (sonst tritt Zersetzung ein) aus 150 Theilen kochendem Wasser umkrystallisirt. Die Base destillirt fast unzersetzt bei 20 mm Druck gegen 203° , schmilzt bei $116-117^\circ$ (uncorr.), bildet Blättchen oder derbere Krystalle, wird an der Luft gelb, dann braun,

ist in heissem Wasser ziemlich schwer, etwas besser in Aether und Alkohol, sehr leicht in Benzol und Chloroform löslich. Sie giebt mit Mineralsäuren beständige, wasserlösliche, krystallisirte Salze (das Acetat wird durch Wasser zersetzt) und ist im Verhalten dem Phenylhydrazin sehr ähnlich, z. B. reducirt sie Kupfer-, Quecksilber- und Silbersalze schon in der Kälte. Mit Brenztraubensäure giebt sie α -Naphthylhydrazinbrenztraubensäure, $C_{10}H_7N_2H(CH_3)(CO_2H)$, (gelbe Nadelsterne, welche bei 159° (uncorr.) unter Gasentwicklung schmelzen) liefert mit Aceton Aceton- α -naphthylhydrazin, $C_{10}H_7N_2H \cdot C(CH_3)_2$. (farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 74° , fast nicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol löslich, schwach basisch) und bildet mit salpetriger Säure je nach den Bedingungen ein Nitrosamin (röthliches, unbeständiges Oel) resp. Diazonaphthalinimid (?) (wenig gefärbtes, nicht völlig unzersetzt destillirendes Oel). β -Naphthylhydrazin, analog der α -Verbindung bereitet, schmilzt bei $124-125^{\circ}$, destillirt selbst bei 25 mm Druck nur theilweise unzersetzt, krystallisirt in Blättchen, ist ziemlich schwer in Aether, leicht in heissem Alkohol, Benzol, Chloroform löslich, oxydirt sich langsamer als die α -Verbindung, bildet krystallisirte Salze und alle zeigen die Reactionen der α -Verbindung.

Gabriel.

Ueber die isomeren Naphthylphenylketone von Rospendowski (*Compt. rend.* 102, 872—875). Aus Benzoylchlorid, Naphtalin und Zink haben Merz und Grucarevic (*diese Berichte* VI, 60 und 969) α - und β -Naphthylphenylketon, ersteres vorherrschend, erhalten. Verfasser gewinnt unter Anwendung von Aluminiumchlorid statt Zinks 85 pCt. der theoretischen Ausbeute an beiden Ketonen, und zwar vorherrschend die β -Verbindung (lange Nadeln vom Schmelzpunkt 82° ; die α -Verbindung stellt glänzende Krystallkörner vom Schmelzpunkt 75.5° dar). — 50 g α -Keton wurden in Chloroform gelöst mit 23 cc Brom langsam versetzt, dann gelinde erwärmt und 6 Tage stehen gelassen; nach Verjagen des Chloroforms blieb ein Syrup, welcher mit Natronlauge und mit Wasser gewaschen erstarrte und aus Alkohol in schönen Krystallen erhalten wurde, die bei 100.5° schmelzen, unzersetzt destillirten und die Formel $C_{10}H_6\beta\text{-Br} \cdot CO \cdot C_6H_5$ besitzen, da sie mit Kalk destillirt β -Naphtol lieferten. Erhitzt man 50 g α -Keton mit 150 g Kaliumbichromat 213 g Schwefelsäure (welche mit $2\frac{1}{2}$ Volumen Wasser verdünnt ist) auf dem Sandbade, zieht dann die entstandene organische Säure durch Kochen mit Natriumcarbonat aus, fällt sie mit Säure und reinigt sie durch ihr unlösliches Bleisalz, so gewinnt man rhomboëdrische Blätter, oder Tafeln vom Schmelzpunkt 155° , welche sich ziemlich leicht in warmem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether u. s. w. lösen und Benzoylphtalsäure, $C_6H_5CO \cdot C_6H_3(CO_2H)_2(1:2:3)$, darstellen. Mit Kalk destillirt giebt sie Geruch nach Benzophenon.

Gabriel.

Ueber den Schillerstoff der Atropa Belladonna von Heinrich Paschkis (*Arch. Pharm.* XIII, 155—158). Wenn man die alkoholische Tinctur der Belladonnabeeren eindampft, den Rückstand mit Wasser aufnimmt und die Lösung mit Chloroform schüttelt, so erhält man beim Verdunsten der Chloroformschicht eine Substanz, welche aus Wasser krystallisirt, gelblich-weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 198° darstellt und deren Analyse auf die Formel $C_{10}H_8O_4$ stimmt; der Stoff ist identisch mit der von Kunz im Belladonnaextract gefundenen Chrysatropasäure, welcher die Formel $C_{12}H_{10}O_5$ beigelegt wird (*diese Berichte* XIX, Ref. 104), sowie mit dem Scopoletin $C_{12}H_{10}O_5$, welches von Eykmann aus *Scopolia Japonica* erhalten wurde (*diese Berichte* XVII, 442).

F. Mylius.

Physiologische Chemie.

Beitrag zur Kenntniss der Eiweisskörper der Kuhmilch von John Sebelien (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 445—464). Engling (*Forschungen auf dem Gebiete der Viehhaltung* 1, 96) fand, dass die verdünnten Molken aus dem Colostrum der Gebirgsschläge nach längerem Einleiten von Kohlensäure Flocken ausscheiden, welche sich in 5 pCt. Natriumchlorid lösen, und die er daher als Globulin anspricht. Hammarsten, unter dessen Leitung Verfasser arbeitete, sprach die Vermuthung aus, dass die Milch ein durch Magnesiumsulfat fällbares Globulin enthält (*diese Berichte* XVI, 805). Verfasser fand, dass dieses Lactoglobulin grosse Uebereinstimmung mit dem Paraglobulin des Blutes zeigt. In seiner Darstellung wurde die Milch zunächst mit Kochsalz ausgefällt (im Falle saurer Reaction nach Herstellung der amphoteren mittelst Natronlauge), auf 35° erwärmt (wobei ein Albuminstoff mit Kalkphosphat ausfällt), die filtrirte Flüssigkeit mit Magnesiumsulfat gesättigt, der erhaltene Niederschlag behufs Reinigung in wenig Wasser gelöst und abermals durch Magnesiumsulfat gefällt. Das so erhaltene Globulin wird aus seiner Lösung durch Dialyse nicht ausgefällt; es entsteht eine Trübung, welche nur nach vorsichtigem Zusatz von Essigsäure einen Niederschlag bildet. Die Ausfällung durch Dialyse gelingt dagegen, wenn man (wie Hammarsten, *diese Berichte* XVII, 614, beim Paraglobulin verfuhr) die Lösung des Magnesiumsulfatniederschlags mit Natriumchlorid

sättigt, den entstehenden Niederschlag in Wasser löst und nun dialysirt. Eine Lösung mit 5—10 pCt. Natriumchlorid trübt sich bei ca. 72° und coagulirt bei 75—76°. Man hat es hier nicht etwa mit Casein zu thun, welches durch Verunreinigung in seinen Reactionen modificirt wäre (Hammarsten, *Nor. act. reg. soc. sc. Upsal.* Ser. III, Vol. 10), denn mit Blutserum gemischte Caseinlösungen mit 5—10 pCt. Natriumchlorid gaben bei 40—50° geringe bleibende Trübungen (Phosphatverbindungen); die Lösung mit 10 pCt. Natriumchlorid zeigte bei 65° eine starke, milchige Trübung, welche beim Abkühlen sich wieder löst; Coagulation tritt nicht ein. (Reine Caseinlösungen mit 5 pCt. Salz trüben sich gar nicht beim Erhitzen, solche mit 10 pCt. opalisiren bei 75° und werden stark milchig bei 82°, klären sich jedoch beim Abkühlen.) Das Albumin der Milch wurde bisher nicht in reinem Zustand erhalten. Engling¹⁾ sowie Menozzi und Musso²⁾ analysirten das in den Molken durch Erhitzung erhaltene Coagulum und erklärten das Lactalbumin für identisch mit Serumalbumin, Engling fand es in der Zusammensetzung abweichend vom Albumin des Colostrum. Verfasser stellte das Lactalbumin nach einer von Hammarsten für das Serumalbumin angedeuteten Methode (*diese Berichte* XVII, 614) dar, indem er die mit Magnesiumsulfat oder mit Natriumchlorid und Magnesiumsulfat ausgefällte Milch mit $\frac{1}{4}$ pCt. Essigsäure fällte (für Colostrum ist $\frac{1}{2}$ pCt. erforderlich). Der gelatinöse Niederschlag wurde durch Lösen in wenig Wasser, Neutralisation mit Natronlauge und erneute Ausfällung der Lösung mit Magnesiumsulfat, Fällung der filtrirten Flüssigkeit mit $\frac{1}{4}$ pCt. Essigsäure und schließlich durch Dialyse, sowie durch Füllen und Waschen mit Alkohol gereinigt. Reine Lactalbuminlösungen werden durch Magnesiumsulfat auch bei 40° nicht gefällt, dagegen durch Natriumsulfat bei 30° und durch Ammoniumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur. Eine Spur Essigsäure fällt in salzsaurer Lösung nicht. Eine 2—3 procentige Lösung von Lactalbumin coagulirt salzfrei bei 72°, mit 0,5 pCt. Natriumchlorid bei 78°, mit 2,5 pCt. bei 80°, mit 5 pCt. bei 84°. In diesen Beziehungen verhält sich also das Lactalbumin wie das Serumalbumin nach Starke³⁾. Dagegen weicht das optische Drehungsvermögen von dem des Serumalbumin ab, für welches Starke $= [\alpha]_D = -60-64^\circ$ fand, Frédéricq⁴⁾ $= -55-56^\circ$ (ersterer arbeitete mit Serumalbumin von Mensch und Pferd, letzterer mit nach

¹⁾ l. c. und *Jahresbericht über die Thätigkeit der landwirthschaftl.-chem. Versuchsstation des Landes Vorarlberg in Tisis*: 1882.

²⁾ *Forschungen auf dem Gebiete der Viehhaltung* Bd. 1, H. 3.

³⁾ *Upsala läkareförenings förhandlingar* 16, 620; *Jahresber. über die Fortschr. d. Thierchem.* 1881.

⁴⁾ *Arch. de biolog.* 1, II: 1880, 1881.

Verfasser nicht genügend gereinigtem Serumalbumin vom Rind), Verfasser = $-60.1-62.6^{\circ}$ laud (Verfasser benutzte Rindsblutserum). Die spezifische Drehung des wie oben dargestellten Lactalbumin aus Milch bestimmte Verfasser dagegen = -36.6° , aus Colostrum = $-36.4-36.98^{\circ}$. Ein ohne Anwendung von Säure analog dem Starke'schen Serumalbumin dargestelltes Lactalbumin zeigte $[\alpha]_D = -30^{\circ}$. (Die Darstellung geschah durch Ausfällen der Milch mit Magnesiumsulfat, Filtriren, Sättigen des Filtrats bei 40° mit Natriumsulfat, Filtriren bei 40° , Lösen des erhaltenen Niederschlages in Wasser und erneutes Ausfällen der Lösung mit Magnesiumsulfat und zweites Niederschlagen des Albumin durch Natriumsulfat bei 40° , Lösen in Wasser und kräftiges Dialysiren der Lösung.) Ein mit Alkohol ausgekochtes Präparat (mit 1.13 resp. 2.6 pCt. Asche) enthielt nach einer Analyse des Verfassers Kohlenstoff 52.19 pCt., Wasserstoff 7.18 pCt., Stickstoff 15.77 pCt., Schwefel 1.73 pCt. resp. 1.96 pCt. Der niedrigere Kohlenstoff- und der höhere Schwefelgehalt unterscheiden das Lactalbumin vom Casein¹⁾. Der geringe Phosphorgehalt ist auf Verunreinigung zu beziehen; Nuclein wurde durch Pepsinverdauung daraus nicht abgespalten. Herter.

Eine einfache Methode zur künstlichen Darstellung von Hippursäure und ähnlich zusammengesetzten Verbindungen von J. Baum (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 465—468). Bei Gelegenheit einer von Schotten und Baum (*diese Berichte* XVII, 2548) begonnenen Untersuchung über ein Oxydationsproduct des Benzoylconiins fand Verfasser eine noch einfachere Synthese der Hippursäure als die von Curtius (l. c. XVIII, 1663). Löst man Glycocoll in wenig Wasser, fügt einige Tropfen Natronlauge hinzu, schüttelt mit Benzoylchlorid, welches allmählich im Ueberschuss zugesetzt wird und macht schliesslich mit Natronlauge stark alkalisch, so wird das angewendete Glycocoll fast vollständig in Hippursäure übergeführt. Die alkalische Lösung wird mit Schwefel- oder Salzsäure angesäuert und das abgeschiedene Gemenge von Benzoë- und Hippursäure durch Extraction mit reinem Aether getrennt; die erhaltene Hippursäure ist, wie die Analyse ergibt, nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser völlig rein. In gleicher Weise wird aus Alanin benzoylirte Amidopropionsäure erhalten. Wiederholt mit heissem Petroleumäther und dann mit wenig Aether gewaschen und aus Aether umkrystallisirt

¹⁾ Gegen Duclaux (*Compt. rend.* 98; 1884) und Pfeiffer (*Mitt. d. anth. Lebensmittel-Unters.-Anstalt zu Wiesbaden* 1884), welche alle Albuminstoffe der Milch als Modificationen des Casein bezeichnen. Das Casein aus Colostrum enthält wie das der Milch Stickstoff 15.7 pCt., Schwefel 0.73 pCt., Phosphor 0.72 pCt.

bildet sie weisse, glänzende Blättchen, leichter als Hippursäure in Wasser und Alkohol löslich, schwer löslich in Aether, bei 165—166° unzersetzt schmelzbar. Bei 100° getrocknet lieferte sie 7.52 pCt. Stickstoff (berechn. 7.25 pCt. nach der Formel $\text{CH}_3\text{---CH}(\text{NH---CO---C}_6\text{H}_5)\text{---COOH}$). Taurin gab die entsprechende Benzoylverbindung nicht, Tyrosin verbindet sich mit mehreren Benzoylgruppen zu einer in Alkalien, Säuren und Wasser unlöslichen, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform löslichen amorphen Verbindung, welche beim Kochen mit Millon's Reagens keine Rothfärbung giebt.

Herter

Fettbildung und Fetttransport bei Phosphorintoxication von Hans Leo (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 469—490). Verfasser führt aus, dass die Versuche Lebedeff's (*diese Berichte* XVI, 2687) nicht ausreichen, um die Neubildung von Fett bei der Phosphorvergiftung zu widerlegen, und ebenso wenig die von Bauer (*Zeitschr. f. Biolog.* 7, 76), um sie zu beweisen. Die von Bauer constatirte Vermehrung des Fettgehalts einzelner Organe könnte durch Transport von Fett aus anderen Organen erklärt werden. Verfasser bestimmte daher in seinen Versuchen den Fettgehalt resp. das Aetherextract des ganzen Thieres nach Chaniewski (*diese Berichte* XVII, 585). Die Vergiftung geschah mittelst Injection von durch Schütteln mit kochendem Wasser bis zur Abkühlung fein gepulvertem Phosphor in das Rectum. Versuch I. Von 2 Meerschweinchen desselben Wurfs wurde nach 5tägiger Inanition das eine (b) mit Phosphor vergiftet; als es am dritten Tag starb, wurde auch das Controlthier (a) getödtet. a wog darmrein 210 g (trocken 65.8 g), b 231 g (trocken 68.86 g). Das Aetherextract von a betrug 6.37 g = 3.03 pCt. des wasserhaltigen Thieres, das von b 13.37 g = 5.8 pCt. Dieser Befund könnte auch durch verringerte Fettzersetzung bei dem Phosphorthier erklärt werden. In Versuch II wurde daher von 2 gleichmässig gehaltenen Ratten desselben Wurfs nach 5tägiger Inanition die eine (a) zur Zeit getödtet, als die andere (b) vergiftet wurde. b starb nach vier Tagen. Das Thier a, welches 171.7 g (trocken 54.17 g) wog, lieferte 6.55 g (= 3.81 pCt.) Aetherextract, b, dessen Gewicht von 150 auf 123.7 g (trocken 42.10) heruntergegangen war, lieferte nur 3.3 g (= 2.66 pCt.). Es fand also bei dem Phosphorthier eine beträchtliche Fettzersetzung statt. Es wurden nun in Versuch III von 18 Fröschen 6 gleich bei Beginn des Versuches getödtet (a), 6 andere wurden mit Phosphor vergiftet (b) und mit den 6 letzten unvergifteten (c) nach 3 Tagen zugleich getödtet. Folgende Tabelle enthält die Hauptdaten dieses Versuches.

Thiere	Gesammtgewicht in Gramm		Aetherextract minus Lecithin in Gramm			L e c i t h i n in Gramm		
	feucht	trocken	am Anfang d. Versuchs	am Ende des Versuchs	Diffe- renz	am Anfang d. Versuchs	am Ende des Versuchs	Diffe- renz
a	252	57.065	3.437	—	—	1.86	—	—
b	260	60.656	3.79 ¹⁾	4.171	+0.341	2.05 ¹⁾	1.96	-0.09
c	228	53.163	3.35 ¹⁾	3.248	-0.102	1.82 ¹⁾	1.9	+0.08

Es ergibt sich daraus, dass die Phosphorthiere 0.381 g Fett angesetzt haben, während die Controlthiere c in derselben Zeit 0.102 g zersetzten; unter der Annahme, dass erstere verhältnissmässig ebenso viel zersetzten, würde also die unter dem Einfluss des Phosphors stattgefundene Fettbildung 0.5 g betragen. Ausser dieser Neubildung von Fett findet aber bei der Phosphorvergiftung auch ein Transport von Fett oder von fettbildenden Bestandtheilen aus den übrigen Organen nach der Leber statt. Verfasser entscheidet sich für erstere Alternative, weil die übrigen Bestandtheile in der Phosphorleber nur wenig vermehrt gefunden wurden. In Versuch II z. B. wog die Leber des Controlthieres 4.5 g (trocken 1.41 g), die des Phosphorthieres 6.1 g (1.77 g). Der Fettgehalt betrug 0.19 g (4.2 pCt.) resp. 0.57 g (9.34 pCt.). Das Leberfett repräsentirte 2.9 resp. 17.27 pCt. des Gesamtfettes und 0.35 resp. 2.34 pCt. des trockenen Thieres; die übrigen Bestandtheile der Leber wogen bei a 1.22 g (2.25 pCt. des trockenen Thieres), bei b 1.20 g (2.85 pCt.); der Wassergehalt der Leber betrug bei a 68.67, bei b 70.99 pCt. des Organs²⁾. — Wie die das Lecithin betreffenden Daten obiger Tabelle, ebenso wie die Resultate von Versuch I und II lehren, liess sich ein bestimmter Einfluss des Hungers und der Phosphorvergiftung auf diese Substanz nicht nachweisen. Der Lecithingehalt der Controlthiere betrug in Procenten:

	der ganzen Thiere		des Aether- extractes
	feucht	trocken	
bei dem Meerschwein	0.98 pCt.	3.13 pCt.	32.34 pCt.
bei der Ratte	1.18 >	3.76 >	31.14 >
bei den Fröschen	0.74 >	3.26 >	35.10 >

Heter.

¹⁾ Nach a berechnet.

²⁾ Vergl. Perls, *Centralblatt f. d. med. Wissensch.* 1873, 801.

Zur Kenntniss der Eiweissfäulniss. III: Ueber die Bildung der nicht hydroxylierten aromatischen Säuren von E. Salkowski (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9. 491—510). Verfasser giebt zunächst Ergänzungen zu früheren Mittheilungen, betreffend die Bildung von Phenyllessigsäure und Phenylpropionsäure bei der Fäulniss von Eiweiss, auf Grund von gemeinschaftlich mit H. Salkowski ausgeführten Untersuchungen (siehe *diese Berichte* XII. 107, 648; XVIII. 410). Bezüglich der Abscheidung dieser mit den Wasserdämpfen flüchtigen Säuren giebt Verfasser Erläuterungen zu dem in *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 10 und 492 tabellarisch dargestellten Gange. Aus den Untersuchungen von H. Salkowski (*diese Berichte* XVIII, 323) über das Verhalten von Gemischen der beiden erwähnten Homologen der Benzoësäure ist zu entnehmen, dass, wo in früheren Untersuchungen der beiden Autoren nur die eine Säure gefunden wurde, die andere nicht ausgeschlossen war. Die Trennung nach dem von Liebig bei den fetten Säuren angewandten Verfahren ist, wie H. Salkowski feststellte, zwar ausführbar, aber umständlich und nicht quantitativ. Verfasser hat nun neue Fäulnissversuche angestellt und die quantitative Bestimmung der beiden Säuren auf Grund ihres Verhaltens im Thierkörper (*diese Berichte* XII. 653) ausgeführt. Da die Phenyllessigsäure zu Phenacetursäure, die Phenylpropionsäure dagegen zu Hippursäure verwandelt im Harn erscheint, so fütterte er Kaninchen mit den erhaltenen Säuregemischen (nach Ueberführung in Natronsalz) und untersuchte den Harn der nächsten vier Tage. Der Harn wurde in absolutem Alkohol aufgefangen, eingedampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, die Auszüge bei gelinder Temperatur verdunstet und in Wasser gelöst. Ein gemessener Theil der wässrigen Lösung wurde mit Salzsäure und einigen Tropfen Alkohol versetzt und mit Aether ausgeschüttelt, das Extract eingedampft und nach Zusatz von etwas Alkohol auf 80° warmen Natronkalk getropft, der dann zur Stickstoffbestimmung diente¹⁾. Der so bestimmte Stickstoff, welcher der Hippursäure und Phenacetursäure angehörte, wurde auf Hippursäure berechnet. Aus einem anderen Theil der Lösung wurde die Phenacetursäure dargestellt, indem derselbe mit Salzsäure versetzt, die

¹⁾ Bei Anwendung des Kjeldahl'schen Verfahrens bemerkte Verfasser dass Hippursäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid und Kaliumpermanganat einigermaassen schwierig zersetzt wird.

Ein Controlversuch an einem Kaninchen, welches, wie die Versuchsthiere, mit Kartoffeln gefüttert wurde, ergab in drei Tagen eine Stickstoffausscheidung in dem Aetherextract, entsprechend 0.189 g Hippursäure, nach Verfasser hauptsächlich von Harnstoff herrührend. Eine Correctur wurde an den Versuchswerthen nicht vorgenommen.

nach einigen Tagen ausgeschiedene Hippursäure abfiltriert, die salzsaure Mutterlauge mit Aether erschöpft und das eingedampfte Aetherextract zur Krystallisation gebracht wurde. Die Phenacetursäure schied sich, neben Resten von Hippursäurenadeln, in rhombischen Tafeln (mit abgerundeten Winkeln) ab, welche, aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, gewogen wurden. Die bei der Fäulniß von Fibrin in vier Versuchen während 9 bis 26 Tagen gebildeten Säuren lieferten eine 1.56 bis 1.78 pCt. des zersetzten Eiweiß entsprechende Menge Hippursäure, die in einem 4tägigen Versuch gebildeten lieferten 1.35 pCt. und die in einem 38tägigen gebildeten Säuren 1.17 pCt. In einem Versuch mit Fleisch wurde nach 11tägiger Fäulniß eine 2.23 pCt. des zersetzten Eiweiß entsprechende Menge Hippursäure erhalten, bei 12tägiger Fäulniß von Pankreaspepton 1.17 pCt. Die Phenacetursäure wurde in dem 4tägigen Fibrinversuch vermisst; in den übrigen Fibrinversuchen wurden wechselnde Mengen erhalten, bis ca. $\frac{1}{13}$ der in obiger Weise berechneten Hippursäure, in dem Fleischversuch ca. $\frac{1}{9}$, in dem Peptonversuch etwas weniger als $\frac{1}{4}$. Demnach liefert die Fäulniß der Albuminstoffe in der Regel hauptsächlich Phenylpropionsäure, mit wechselnden Mengen Phenylelessigsäure. Bei sehr langer Dauer der Fäulniß kann letztere überwiegen (nach drei Versuchen mit Serumalbumin), bei sehr kurzer Dauer vielleicht fehlen. — Bei einem Fäulnißversuch mit 20 g Tyrosin hatte Verfasser 1.2 g Phenylpropionsäure erhalten, Baumann (*diese Berichte* XVI, 2313) hatte bei einem ähnlichen Versuch ein negatives Resultat bekommen, und Verfasser hat bei Wiederholung seines Versuches nicht wieder Phenylpropionsäure nachweisen können. Verfasser hält daran fest, dass auch aus reinem Tyrosin nicht hydroxylierte Säuren bei der Fäulniß unter Umständen erhalten werden können, schreibt aber diesem Körper nur noch eine untergeordnete Bedeutung für die Bildung der Hippursäure des Harns zu; er betrachtet jetzt, in Annäherung an die Anschauungen anderer Autoren (vergl. Schotten, *diese Berichte* XVI, 2932), die α -Amidophenylpropionsäure als Hauptquelle der Hippursäure.

Berger

Das Verhalten tertiärer Alkohole im Organismus von H. Thierfelder (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 511—517). Bei Kaninchen haben Trimethylcarbinol und Pinakon eine einschläfernde Wirkung; noch stärker wirkt Dimethyläthylcarbinol. Nach Einführung dieser Alkohole in den Magen zeigt der Harn Linksdrehung der Polarisationssebene und reducirt alkalische Kupferlösung, nachdem er mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wurde. Der Pinakonharn reducirt schon vor dem Kochen. Bei Hunden traten nach Zufuhr von Trimethylcarbinol diese Erscheinungen nicht ein. Ein mittel-

grosser, welcher 20 cem Dimethyläthylcarbinol erhalten hatte, verfiel in tiefe Narkose; der Harn drehte rechts und enthielt Traubenzucker (Gährungsprobe). Die tertiären Alkohole bilden keine gepaarten Schwefelsäuren, sie verbinden sich mit Glycuronsäure wie Chloral und andere Substanzen (Musculus und v. Mering, Schmiedeberg und Meyer). Die gepaarten Glycuronsäuren wurden folgendermaassen dargestellt: Der Harn wurde stark eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert, mit Aether, Aetheralkohol und schliesslich nach Eindampfen der mit Barytwasser neutralisirten Flüssigkeit und Wiederansäuern nochmals mit Aether ausgeschüttelt (zur Entfernung der Hippursäure). Jetzt wurde wieder mit Barytwasser neutralisirt, filtrirt und das Filtrat mit Kaliumsulfat ausgefällt, die filtrirte Flüssigkeit zum Syrup eingedampft, mehrmals mit kaltem, absolutem Alkohol gewaschen, dann mit absolutem Alkohol ausgekocht und heiss filtrirt. Beim Abkühlen schieden sich weisse Krystallnadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Durch Füllen der alkoholischen Mutterlauge mit Aether wurden weitere Mengen gewonnen. Die so erhaltenen Kalisalze sind leicht löslich in Wasser, sie reduciren nach dem Kochen mit Schwefelsäure und sind laevogyr. Die Analyse lieferte folgende Werthe:

	I.		$C_{10}H_{17}KO_7$ verlangt		II.		$C_{11}H_{19}KO_7$ verlangt	
Kohlenstoff . . .	41.52	41.36	41.66	43.10	43.18	43.70		
Wasserstoff . . .	5.64	5.67	5.91	6.36	6.32	6.29		
Kalium	13.45	—	13.56	13.2	—	12.9		

Diese Zahlen zeigen mit den für Trimethyl- und Dimethyläthylcarbinol-glycuronsaures Kali geforderten annähernde Uebereinstimmung. Das Verhalten des Pinakonharns spricht dafür, dass hier eine ähnliche Verbindung zugegen ist. Beim Kochen dieser Kalisalze mit 5 pCt. Schwefelsäure wurde eine durch Baryt fällbare reducirende Säure erhalten neben einem flüchtigen Spaltungsproduct, welches bei 72—82° siedete (gefordert für Trimethylcarbinol 83, für das Hydrat 80°), resp. theilweise bei 70—80°, theilweise bei 85—90° (Dimethyläthylcarbinol soll bei 102° siedend, der Siedepunkt des benutzten käuflichen Products lag aber bei 85—90°). — Verschiedene primäre und secundäre ein- und zweiatomige Alkohole bildeten, wie Verfasser berichten, keine Glycuronsäureverbindungen.

Heter.

Beiträge zur Lehre des Icterus von J. C. H. Mackay (*Arch. f. experim. Pathol.* 19, 269—289). Zur Aufklärung des Verhaltens der Milz beim Icterus machte Verfasser Bestimmungen des Gewichts

von Milz, Leber, Herz und Niere beim Kaninchen, in der Norm, bei Unterbindung des Ductus choledochus, Injection von Galle und Gallensäuren in das Blut etc. Ferner wurde der die Zahl der Blutkörperchen vermindemde Einfluss der Gallensäuren verfolgt. Der Nachweis der Gallensäuren in Harn wurde durch Untersuchung der Wirkung desselben auf das Froschherz geführt. Wurde Kaninchenharn mit 2 bis 3 Volumen Alkohol ausgefällt, die alkoholische Lösung eingedampft und mit Aether gefällt, so gab das entstehende Präcipitat stets die Pettenkofer'sche Reaction auf Gallensäuren in der Neukomm'schen Ausführung. Die wässrige Lösung mit einem Körnchen Rohrzucker zur Trockne gedampft, gab bei Zufluss eines Tropfens Schwefelsäure (1:5) violette Färbung. Auch im Harn direct wurde diese Reaction stets erhalten. Herter.

Ueber die Wirkung einiger Gifte auf Askariden von W. v. Schroeder (*Arch. f. experim. Pathol.* 19, 290—309). Verfasser experimentirte mit *Ascaris mystax* der Katze und *A. lumbricoides* des Schweins (wahrscheinlich identisch mit dem Parasiten des Menschen). Die Thiere wurden sofort nach dem Tode des Wirthes in eine Bunge'sche Salzlösung (*diese Berichte* XVI, 2932) von Körpertemperatur gebracht und dieser Lösung verschiedene Gifte zugefügt. In Schwefelsäure 0.8 pCt. starben die Thiere nach $1\frac{3}{4}$ bis 2 Stunden, in Natronlauge 1 pCt. nach 5—7 Minuten, in 0.2 pCt. nach 20 Minuten, in 0.022 pCt. blieben sie über 27 Stunden normal. In Natriumcarbonat 5.8 pCt. starben die Thiere nach 5 bis 6 Stunden, in Kaliumcarbonat 5 pCt. nach $3\frac{1}{2}$ bis 18 Stunden. Auffallend ist die Resistenz gegen starke Gifte. In Strychninnitrat 0.5 pCt. Lebensdauer über 3 Stunden, in Coniïn bromhydrat 2 pCt. über 20, Morphiumchlorhydrat 2 pCt. über 4, Veratrin 0.5 pCt. über 60, Physostygminalicylat 0.5 pCt. über 19, Helleboreïn 4 pCt. über 4, Chininchlorhydrat 4 pCt. über 4, Pikrotoxin 0.1 pCt. über 24, Chloralhydrat 1 pCt. über 27, Bariumchlorid 5 pCt. unbestimmte Zeit. Die Thiere starben dagegen in Quecksilberchlorid 0.1 pCt. nach 1 Stunde, in 0.2 pCt. nach 26 bis 42 Minuten, Nicotin 0.1 pCt. nach 16—26 Minuten, in 0.01 pCt. nach 1 Stunde 16 Minuten, in 0.005 pCt. nach 1 Stunde bis 99 Minuten. Kaliumcyanid 3 pCt. nach 1 Stunde 15 Minuten. In gesättigter Lösung von Salicylsäure Tod nach $1\frac{1}{2}$ bis 3 Stunden, in Natriumsalicylat 5 pCt. dagegen erst nach mehr wie 6 Stunden. In Carbonsäure 0.5 pCt. Lebensdauer 3 Stunden, in 1 pCt. 50 Minuten bis 2 Stunden, in 2 pCt. 33 Minuten, in gesättigter Lösung von Naphtalin 18 bis $21\frac{1}{2}$ Stunden, in gesättigter Lösung von Campher 20 bis 24 Stunden, in Campherol 1 pCt. 20 bis $23\frac{1}{4}$ Stunden. Gesättigte Kawatidlösung zeigte binnen 40 Stunden keine Wirkung, ebenso ge-

sättigte wässrige Lösung von Santonin (hier traten lebhaftere Bewegungen auf). Auch in gesättigten Lösungen von Santonin in Olivenöl oder Ricinusöl konnten die Thiere über 43 resp. 52 Stunden am Leben erhalten werden.¹⁾ Das Santonin kann mithin die Abtreibung der Ascariden befördern, tödtet sie aber nicht.²⁾ Besondere Versuche lehrten, dass bei dieser grossen Resistenz der Ascariden gegen Gifte die Verweigerung der Aufnahme (Schliessen der Mundöffnung) eine Rolle spielen kann. Wurden die Thiere in Ferrocyanatrium 1 pCt. gebracht, so liess sich in ihrer Körperflüssigkeit nach 18 Stunden nur wenig von diesem Salz nachweisen; die Reaction fiel stark aus, wenn der Salzlösung Pepton und Rohrzucker zugefügt waren, ganz negativ dagegen, wenn die Lösung Strychnin enthielt. Abkühlung tödtet die Ascariden schnell; sie bewegen sich nicht mehr bei 18 bis 20°; bei Erwärmung auf 46 bis 47° werden die spontanen Bewegungen heftig, bei 52—53° hören sie auf.

Herter.

Die Bildung des Harnstoffs in der Leber von W. von Schröder (*Arch. f. experim. Pathol.* 19, 373—386). Dass die Bildung des Harnstoffs aus Ammoniak und Kohlensäure nach Zufuhr von Ammoniumcarbonat oder Formiat in der aus dem Körper entfernten Leber erfolgt, wurde vom Verfasser (*diese Berichte* XV, 2388) am Hund erwiesen³⁾, von W. Salomon (*ibid.* XVII, 615) am Schaf bestätigt; auf Grund vorliegender Versuche spricht sich Verfasser dahin aus, dass dieselbe ausschliesslich in der Leber erfolgt. Den Versuchshunden wurde die Leber und auch die Niere (zur Verhinderung der Ausscheidung von Harnstoff) ausgeschaltet, dann eine Injection von Ammoniumsalz gemacht; durch Analyse des Blutes vor und (55 bis 90 Minuten) nach der Injection wurde nun constatirt, dass der Harnstoffgehalt des Blutes nicht zu, sondern mehr oder weniger abgenommen hatte, nämlich von 0.0624 bis auf 0.0516 pCt. resp. von 0.0084 auf 0.0028 pCt. und von 0.0426 auf 0.0423 pCt. Controlversuche, in denen nicht die Leber, sondern nur die Niere ausgeschaltet war, ergaben ca. 60 Minuten nach Injection von carbaminsaurem resp. ameisensaurem Ammon., enthaltend 0.7 resp. 0.3g Ammoniak, eine Steigerung des Harnstoffgehalts im Blute von 0.0237 auf 0.0424 pCt., resp. von 0.0534 auf 0.1076 pCt. Diese Versuche, welche mit Hilfe von Genzmer ausgeführt wurden, sprechen übrigens nach Verfasser nicht gegen die Möglichkeit einer quantitativ unbedeutenderen Bildung von Harnstoff aus anderem Material ausserhalb der Leber.

Herter.

¹⁾ Vergl. Küchenmeister, *Arch. f. physiol. Heilkunde* 10, 630; 1851.

²⁾ In Uebereinstimmung mit Falek (1852).

³⁾ vergl. v. Cyon, *diese Berichte* XVII, 28.

Chemische Studien über die Entwicklung der Insecteneier von A. Tichomiroff (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 518—532). Nachtrag dazu (*ebendas.* 9, 566—567). Verfasser machte mit Hilfe von Kossel Untersuchungen an *Bombyx mori* L. Die äussere derbe Haut der Eier (das Chorion) besteht aus einem stickstoff- und schwefelhaltigen Stoffe, welchen Verfasser Chorionin nennt. Wurden die Eier mit kleineren Portionen Salzsäure, 1 pro Mille, zerrieben, dann zwei Stunden in grösserer Salzsäuremenge auf dem Wasserbade erwärmt, der ungelöste Rückstand mehrere Stunden mit Pepsinlösung digerirt, wiederholt mit Salzsäure zerrieben, mehrmals mit 96proc. Alkohol ausgekocht, mit Aether und Alkoholäther ausgewaschen, so blieb die äussere Haut zurück, welche, 8.87 pCt. des gesammten Eigewichtes und 25.97 pCt. der Trockensubstanz ausmachend, folgende Zusammensetzung ¹⁾ zeigte: Kohlenstoff 47.27, Wasserstoff 6.71, Stickstoff 16.93, Schwefel 3.67, Sauerstoff 24.72, Asche 0.70 pCt. (Mittel mehrerer gut übereinstimmender Analysen). Die Substanz löst sich in kalter Kalilauge, sehr leicht in heisser unter Gelbfärbung. Gegen Säuren ist sie resistenter, doch löst sie sich in kochender, concentrirter Salpetersäure fast momentan, in concentrirter Salzsäure binnen 10—15 Minuten. Die Eier von *Bombyx mori* entwickeln sich im Sommer nur bis zur Ausbildung der definitiven Keimblätter und ruhen in diesem Stadium den ganzen Winter. Bringt man sie aber z. B. im Februar in eine Temperatur von etwa 23° C., so schlüpfen die Räumchen schon in zwei Wochen aus. Die überwinterten Eier sowie die 13 Tage lang bei 23° gebrüteten wurden einer vergleichenden Untersuchung unterworfen nach §§ 263 und 321 von Hoppe-Seyler's Handbuch. Während der Entwicklung fand eine Abnahme des Gewichtes um 11.16 pCt. statt, und zwar in den ersten 9 Tagen um 4.20, in den letzten 4 Tagen um 6.96 pCt. Der Gewichtsverlust (bezogen auf das Anfangsgewicht) betraf die festen Substanzen mit 3.45 pCt., 7.53 pCt. sind also auf Wasserverlust zu beziehen. An festen Stoffen verloren die Eier 10.62 pCt., an Wasser 11.44 pCt. der ursprünglich darin enthaltenen Mengen, die Eier waren also etwas wasserärmer geworden ²⁾. Der Verlust an fester Substanz bedingte

¹⁾ Nach Verson, welcher in dem Chorion Kohlenstoff 50.90, Wasserstoff 7.10, Stickstoff 17.20, Schwefel 4.38 und Sauerstoff 19.33 pCt. fand neben 1.09 pCt. Asche, würde dasselbe aus Keratin bestehen (*Bulletino mensile di bachicoltura* 1884, No. 9). Zur Analyse dienten die Schalen, welche nach dem Ausschlüpfen der Räumchen gesammelt und, wie Tichomiroff bemerkt, in ungenügender Weise gereinigt wurden (durch Waschen mit Wasser, Alkohol, Aether).

²⁾ Die Wasserbestimmung in den unbebrütet analysirten Eiern ergab 64.40 pCt., in den bebrüteten vor der Bebrütung 65.82, nachher 65.0 pCt.

eine relative Zunahme des Aschengehaltes, welcher aus Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure bestand. Folgende Tabelle veranschaulicht die eingetretenen Veränderungen:

	100 g Eier von <i>Bombyx mori</i> enthalten	
	vor der Bebrütung	nach der Bebrütung
Feuchte Substanz	100.00	88.84
Feste Substanz	35.51	30.20
Eiweiss und unlösliche Salze . .	11.31	9.20
Wasserextract	5.81	5.46
Darin Glycogen	1.98	0.74
Aetherextract	9.52	6.46
Darin Fett	8.08	4.37
» Lecithin	1.04	1.74
» Cholesterin	0.40	0.35
Chorionin	8.87	(8.87)
Chitin	—	0.21

Während der Bebrütung verloren demnach die Eier an Glycogen, Fett und Cholesterin; sie gewannen an Lecithin und bildeten Chitin. Während die unlöslichen Albuminstoffe¹⁾ abnahmen, wurde der Peptongehalt vermehrt. Die unentwickelten Eier lieferten nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure weniger Xanthinkörper als die entwickelten; erstere gaben nämlich Hypoxanthin, Guanin u. s. w. weniger als 0.02 pCt. neben Spuren von Xanthin, letztere dagegen Hypoxanthin u. s. w. 0.13 pCt. neben Xanthin 0.10 pCt. (übereinstimmend mit Kossel's Bestimmungen an Hühnereiern). Verfasser schliesst daraus auf eine Vermehrung des Kernnucleins.

Hertter.

Ueber das Nuclein im Dotter des Hühnereies von A. Kossel (*Arch. f. Anat. u. Physiol., physiol. Abth.* 1885, 316—347). Das Nuclein im Dotter des unbebrüteten Hühnereies (Miescher) unterscheidet sich nach Verfasser von dem der Zellkerne und ist dem der Kuhmilch verwandt, da es bei der Zersetzung mit verdünnter

¹⁾ Die Albuminstoffe bestanden grösstentheils aus einem vitellinaartigen Körper, bei 68° coagulirend; daneben fand sich im Wasserextract ein Albumin, dessen Lösung bei 64° Trübung, bei 65° Coagulation zeigte. Der Dotter enthielt Nuclein auch vor der Bebrütung.

Schwefelsäure weder Hypoxanthin, noch Xanthin, noch Guanin liefert. Aus 30 g von Hühnerembryonen mit 2.967 g Trockensubstanz wurden dagegen (bezogen auf letztere) 0.28 pCt. Guanin und 0.66 pCt. Hypoxanthin erhalten; Verfasser schliesst daraus, dass sich in ihnen Kernnuclein gebildet hatte. Heber.

Analytische Chemie.

Eine neue Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichts und zur Analyse von Gasen von F. Lux (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 25, 5). Der Verfasser hat einen Apparat construirt, welcher gestattet, das specifische Gewicht der Gase, welche in denselben eingeführt werden, direct an einer Skala abzulesen. Derselbe besteht aus einem cylindrischen Glasgefäss von etwa 12 cm Weite und 70 cm Höhe, ist oben mit einem eingeschlifften Glasstopfen versehen und trägt in seinem oberen Theile zwei mit Hähnen versehene Ansätze, durch welche das Gas zu- und abgeleitet wird. Das Zuleitungsrohr geht bis dicht an die Oberfläche der den Apparat etwa zur Hälfte anfüllenden Flüssigkeit (gewöhnlich Wasser). In dieser Flüssigkeit befindet sich ein Schwimmer, welcher ähnlich einem Areometer aus einer Schwimmerkugel mit darauf sitzendem dünnen Stiel besteht, von diesem sich aber durch eine zweite auf dem Stiel befestigte Kugel unterscheidet. Diese Kugel wird in den verschiedenen Gasen nach Archimedes' Princip soviel an Gewicht verlieren, als das Gas wiegt, welches sie verdrängt. Das Areometer wird also um so tiefer einsinken, je leichter das die Kugel umgebende Gas ist, und wenn auf dem Stiel eine Skala aufgetragen ist (Nullpunkt bestimmt durch Ermittlung des Standes im luftleeren Raum, Theilstrich 1 durch Markirung der Stellung in Luft), so lässt sich nach den vom Verfasser gewählten Maassen das specifische Gewicht noch leicht auf 1 bis $\frac{1}{2}$ pCt. genau ablesen, was für practische Zwecke (Leuchtgas) völlig genügt. Durch den Glasstopfen ragt ein Thermometer in den Apparat. Der Apparat, welcher Baracometer genannt wird, lässt sich ausser zur Bestimmung des specifischen Gewichts bis zu gewissem Grade auch zur vollständigen Gasanalyse benutzen, insofern ein aus einem Gasgemenge austretendes Gas in der Regel erhebliche Veränderungen in dem specifischen Gewichte verursacht. Es sind also nur verschiedene Baracometer mit den verschiedenen Absorptionsapparaten hinter-

einander aufzustellen und die specifischen Gewichte nach Absorption der einzelnen Componenten zu ermitteln, um, wenn das specifische Gewicht des absorbirten Gases bekannt ist, die Anhaltspunkte zur Ermittlung des Verhältnisses, in welchem die Gase gemischt waren, zu haben. Indess giebt der Verfasser für diese Methode der Gasanalyse noch nicht die nöthigen analytischen Belege. viii.

Ueber die Bestimmung des Stickstoffs im Wein, Most und in der Hefe von P. Kulisch (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 25, 149). Es werden die Vorsichtsmaassregeln besprochen, welche beobachtet werden müssen, um unter Anwendung der Kjeldahl'schen Methode auch bei obigen Substanzen gute Zahlen zu erhalten. Dahin gehört vor allem Erhitzen mit Schwefelsäure, bis die Lösung farblos geworden ist und erst darauf folgende Oxydation. viii.

Zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl von A. Kindell und F. Hannin (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 25, 155). Die Verfasser beschreiben ein im Original durch Zeichnung wiedergegebenes Aufsatzrohr, welches ein Mitreissen der Natroulauge in das Destillat bei Verwendung der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungsmethode verhindern soll. viii.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Zinks, mit besonderer Berücksichtigung der Bestimmung desselben in der sogenannten Zinkasche von L. Marquardt (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 25, 25). Die Arbeit enthält Anleitungen zur Entnahme einer richtigen Durchschnittsprobe der Zinkasche und eine detaillierte Beschreibung des Verfahrens, welches der Verfasser zur Abtrennung des Zinks am brauchbarsten hält. Das Zink wird als Zinkoxyd, nicht als Schwefelzink gewogen, weil bei letzterer Methode leicht etwas Zinkoxyd trotz dem Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom dem entstandenen Schwefelzink beigemengt bleibt und so die Resultate zu niedrig ausfallen (bis zu 1 pCt.). viii.

Die Eigenschaften der Oxycellulose, angewandt zur Bestimmung des Vanadiums von G. Witz und F. Osmond (*Bull. soc. chim.* 45, 309—315). Witz hat das Vanadium zur Entwicklung des Anilinschwarzes beim Zeugdrucke zuerst in Anwendung gebracht. Durch Oxydation schwach veränderte Baumwolle, wie sie z. B. durch einstündiges Verweilen in 2^o Bé. starker Chlorkalklösung bei gewöhnlicher Temperatur erhalten wird, vermag aus Lösungen von äusserster Verdünnung — nach Witz noch aus einer solchen, welche erst in 1000 cbm Wasser 1 g Vanadium enthält — Vanadium zu fixiren und durch Entwicklung von Anilinschwarz sichtbar zu machen. Die Verfasser schlagen daher vor, einen theilweise in Oxycellulose übergeführten Baumwollstoff in die auf Vanadin zu prüfende Lösung zu tauchen, das ausgewaschene und getrocknete Zeug mit metallfreier

Anilinschwarzemischung zu bedrucken und das Schwarz zu entwickeln. Vanadinbäder, welche im L. 0.1—0.000001 mg Vanadium enthielten, bewirkten deutlich erkennbare Abstufungen der Färbung, und die verdünnteste derselben liess sich durch die Wirkung noch scharf unterscheiden von einem vanadinfreien Bade. Die Reaction ist am empfindlichsten für Vanadiumdichlorid bei Abwesenheit fremder Salze. Mit Hilfe derselben ist es gelungen, Vanadin in verschiedenen Quellwässern zu entwickeln. Im Thierkörper konnte es noch nicht gefunden werden.

Schererl.

Ueber eine Methode, Zirkon abzuscheiden und zu bestimmen von G. H. Bailey (*Chem. soc.* 1886. 149—152). Clève hat für das Peroxyd des Zirkoniums die Formel ZrO_3 aufgestellt. Verfasser, welcher schon vorher gelegentlich einer Analyse von Koppit (s. u.) die Fällung der Zirkonerde aus schwefelsaurer Lösung durch Wasserstoffhyperoxyd als voluminösen, weissen Niederschlag beobachtet hatte, analysirte den ausgewaschenen Niederschlag, indem er denselben mit Salzsäure erhitze, das freiwerdende Chlor in Jodkalium leitete und das ausgeschiedene Jod bestimmte. Er fand für das Peroxyd die Zusammensetzung Zr_2O_5 . Die im feuchten Zustande aufbewahrte Verbindung war noch nach Monaten unverändert. Von verdünnter Schwefelsäure wird das Peroxyd schwerer angegriffen als Zirkonerde, so dass beide Oxyde mittelst kalter verdünnter Schwefelsäure getrennt werden können. Da die gewöhnlichen Begleiter der Zirkonerde von Wasserstoffhyperoxyd nicht verändert oder wie die Titansäure in lösliche Verbindungen übergeführt werden, so bietet die beschriebene Reaction eine willkommene Trennungsmethode für das Zirkonium. Ein Wasserstoffhyperoxyd, welches beim Erhitzen 120 Volumen Sauerstoff liefert, fällt auch aus stark schwefelsaurer Lösung die Zirkonerde sofort und vollständig als Zr_2O_5 ; aber auch ein Hyperoxyd, welches nur 20 Volumen Sauerstoff liefert, scheidet bei längerem Stehen in geschlossenem Gefässe die Zirkonerde vollständig aus.

Schererl.

Herstellung einer haltbaren Jodkaliumstärkelösung von C. Reinhardt (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 25, 37). Der Verfasser empfiehlt das Verfahren von Alex Müller, der eine haltbare Stärkelösung durch Behandlung der Stärke mit Aetzkalkilauge erhält. Auch eine Jodkaliumstärkelösung von beliebiger Haltbarkeit und Lichtbeständigkeit lässt sich erhalten, wenn man 5 g Stärkemehl mit 50 cem Wasser und 25 cem Kaliumhydroxyd (1 auf 2 Wasser) schüttelt, dann 500 cem Wasser und 2 g Jodkalium zufügt und kocht. Man füllt dann zum Liter auf und filtrirt.

Witt.

Analyse eines Koppits von G. H. Bailey (*Chem. Soc.* 1886, 153—154). Die Zusammensetzung eines Koppits vom Kaiserstuhl wurde gefunden: Nb_2O_5 61.64, TiO_2 0.52, ThO_2 , ZnO_2 3.39,

Oxyde von Cerium, Lanthan, Didym 6.89, Eisenoxydul 3.01, Calciumoxyd 16.61, Magnesiumoxyd 1.62, Natrium 3.58, Kalium 0.36 pCt., Fluor war nicht bestimmt worden. Das Aufschliessen des Minerals geschah durch Eintragen in das 40fache Gewicht concentrirter, kochender Schwefelsäure. Bei dieser im Bunsen'schen Laboratorium ausgeführten Analyse wurde folgende Vorkehrung getroffen, um zu verhindern, dass Niobsäure und Zirkonoxyd beim Filtriren unter Druck trübe durch das Filter gehen. In den Schlauch, welcher die Pumpe mit dem Gefässe verband, wurde eine T-Röhre eingeschaltet, an welcher ein Stück dicken Gummischlauches angebracht und durch einen Schraubenquetschbahn theilweise geschlossen war. Gesetzt, dass solch ein Ventil bei einem Ueberdrucke von 200 mm Luft eintreten lässt, so kann der Druck der Pumpe diesen Punkt nicht überschreiten. So lange, als durch die Pumpe der Ueberdruck steigt, geht das Filtrat milchig hindurch; wenn derselbe sich der durch das Ventil gezogenen Grenze nähert, wird es klarer und zuletzt völlig klar. Das milchige Filtrat wird zurückgegossen. Trübung zeigt sich aber sofort wieder, wenn das Ventil weiter geschlossen wird und der Druck an der Pumpe steigt. Mit Hülfe dieser Einrichtung vermeidet man den Zusatz von essigsäurem Ammon, welcher die Gefahr von Verunreinigung mit sich bringt. Auch Baryumsulfat kann auf diese Weise klar filtrirt werden.

Schertel.

Bestimmung des Phenols in roher Carbonsäure von J. Tóth (*Zeitschr. anal. Chem.* 25, 160). Verfasser empfiehlt die Methode von Koppeschaar in nur wenig veränderter Form.

Witt.

Eine neue Methode für die quantitative Bestimmung der Harnsäure von J. B. Haycraft (*Zeitschr. anal. Chem.* 25, 165). Das Verfahren gründet sich auf die Wahrnehmung, dass harnsaures Silber in Ammoniak unlöslich ist und dass ein Zusatz von doppeltkohlensaurem Natrium die Reduction dieses Salzes verhindert. Der Niederschlag ist gallertartig und muss mittelst der Wasserpumpe durch ein Asbestfilter filtrirt werden. Der Silbergehalt wird dann nach Volhard's Verfahren mit Sulfoeyanammonium bestimmt. Wenn der Harn Eiweissstoffe enthält, so müssen dieselben zuerst entfernt werden. Ist soviel Harnsäure oder harnsaures Salz vorhanden, dass der Harn trübe ist, so ist vor der Fällung zu verdünnen und zu erwärmen.

Witt.

Neue Farbenreactionen einiger Alkaloide von W. Lenz (*Zeitschr. anal. Chem.* 25, 29). Charakteristische Farbenreactionen geben beim Schmelzen mit Aetzkali die Chinaalkaloide und allenfalls Cocaïn. Chinin und Chinidin geben dabei eine intensiv grasgrüne, Cinchonin und Cinchonidin eine blaugrüne, Cocaïn eine grünlichgelbe, bei weiterem Erhitzen ins Bläuliche, dann in schmutzigrosenroth

übergehende Färbung. Chinin giebt hierbei noch einen charakteristischen, angenehm aromatischen Geruch. Die Reactionen sind noch bei Anwendung von $\frac{1}{2}$ mg der Alkaloide deutlich. wiii.

Ueber die chemische Untersuchung der Biere im Allgemeinen und eine neue directe Bestimmungsmethode des Alkohols in gegohrenen Flüssigkeiten von E. Bohlig (*Zeitschr. anal. Chem.* 25, 19). Die Alkoholbestimmung beruht auf Abscheidung des Alkohols aus dem Destillat durch Zusatz von kohlensaurem Kali und Messen der Alkoholschicht. wiii.

Ein neuer Absorptionsapparat für Kohlensäurebestimmungen von F. Strohmmer (*Zeitschr. anal. Chem.* 25, 32). Der Apparat ist ein wenig modificirter Leissler'scher Kugelapparat. wiii.

Rückflusskühler für analytische Extractionsapparate von F. Allihn (*Zeitschr. anal. Chem.* 25, 36). Der sehr handliche Kühler, welcher einem kleinen Liebig'schen Kühler gleicht, nur mit Ersetzung des cylindrischen Kühlrohres durch ein Kugelrohr, ist in seinen Dimensionen speciell dem Soxhlet'schen Extractionsapparate angepasst. wiii.

Bericht über Patente

von Arthur Lehmann.

Apparate. Aimé Comond in Nancy (Frankreich). Apparat mit abwechselnd hin und her bewegten Schaufeln zur Herstellung von feinem Salz. (D. P. 34519 vom 1. Mai 1885. Kl. 62.) Die Doppelschaufeln sitzen an einer Stange, welche über der Pfanne liegt und hin und her bewegt wird; sie wirken beim Hin- und Hergange, sodass sie das sich am Boden der Pfanne ansammelnde Salz in zwei seitliche Vertiefungen der Pfanne schieben, aus denen es herausgekrückt wird. Der erforderliche Umsteuerungsmechanismus ist dargestellt.

Metalle. E. G. Zimmermann in Hanau (Deutschland). Schmelztiegel und Giesspfannen. (E. P. 9206 vom 19. Juni 1884.) Damit das Metall vom untersten Theile des Tiegels od. dergl. ausfließt, die Schlacke aber in dem Tiegel zurückgehalten wird, ist durch eine Scheidewand am Rande des Tiegels eine Röhre gebildet, die unten nach dem Innern des Tiegels und oben nach einer Ausgussdille desselben führt. Einen solchen Tiegel kann man auch anfertigen, indem man in die oben dreieckigen Schmelztiegel einen zweiten Tiegel mit durchbohrtem Boden einsetzt und von den zwischen den beiden Tiegeln verbleibenden (den Ecken des äusseren Tiegels entsprechenden) drei schmalen Räumen zwei mit feuerfester Masse ausfüllt.

Eugene H. Cowles und Alfred H. Cowles in Cleveland, Ohio, V. St. N.-A. Ofen zum Schmelzen von Erzen mittelst Elektrizität. (D. P. 34730 vom 10. Juni 1885; Zus. zu D. P. 33672¹⁾ vom 10. Juni 1885, Kl. 40.) Für das Verfahren, bei welchem durch ein Gemenge von Zinkerz und Kohle ein elektrischer Strom geleitet wird, um der Masse eine hohe Temperatur zu geben und das Zink zu verflüchtigen, wird eine liegende Retorte benutzt, deren Enden die Kohlenelektroden bilden. Die eine Elektrode ist ein Graphittiegel, der mit seinem Boden die Retorte verschliesst, mit derselben durch eine kleine Oeffnung communicirt und zur Condensation der Zinkdämpfe dient. Das Isoliren des körnigen Gemenges von Kohlen und Erz gegen Aleitung von Elektrizität und gegen Luftzutritt wird durch eine Decke von feiner Staubkohle bewirkt.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, Ref. S. 726.

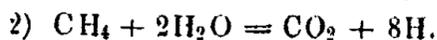
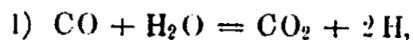
William Henry Purdy in Brooklyn, Staat New-York, V. St. N.-A. Verfahren und Mittel zum Reinigen von Eisen und Stahl. (D. P. 34946 vom 21. Juli 1885, Kl. 18.) Das Reinigungsmittel besteht aus einem Gemisch von Mennige, Bleiglätte und Zinnober, mit welchem die Wände der Gefässe, welche das flüssige Metall aufnehmen sollen, oder in welchen das Metall geschmolzen werden soll, bestrichen werden.

Gerhard Lomer in London. Reinigen und Entsilbern des Bleies. (D. P. 35113 vom 11. September 1885, Kl. 40.) Metallisches Blei wird in geschmolzenes Eisen gebracht; es schmilzt und sammelt sich unten an, indem es seine Verunreinigungen an das Eisen abgibt. Das Eisen erstarrt allmählich und wird dann möglichst lange auf dem hohen Hitzegrad erhalten. Bei dem so längere Zeit unter Luftabschluss erhitzten Blei ist eine Scheidung derartig eingetreten, dass nur die oberen Schichten silberhaltig sind; das darin enthaltene Silber wird auf dem Treibherd gewonnen; die untere Schicht ist silberfrei.

René Tamine in Mons und Edmond de Cuyper in Charleroi (Belgien). Verfahren zur Darstellung von Zinnoxiden und Zinnsalzen auf elektrolytischem Wege. (D. P. 35220 vom 16. Juli 1885, Kl. 12.) Durch eine Zersetzungszelle, welche Kohle und Zinn als Elektroden und eine sehr verdünnte Kochsalzlösung als Flüssigkeit enthält, wird ein elektrischer Strom so geleitet, dass der durch Zersetzung des Wassers enthaltende Sauerstoff sich an dem Zinn entwickeln würde. Dieser Sauerstoff verbindet sich mit dem Zinn zu gallertartigem Zinnoxid, welches sich in der Flüssigkeit ausscheidet. Wird dasselbe mässig erwärmt oder gekocht, so wird es krystallinisch und weiss. In ähnlicher Weise lassen sich auch die Verbindungen des Zinns mit dem Chlor darstellen, indem man als Elektrolyt hinreichend concentrirte Salzsäure und als Elektroden Zinn und Kohle anwendet.

Metalloide. Gideon E. Moore in New-York, V. St. N.-A. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffgas. (D. P. 35203 vom 24. Mai 1885, Kl. 26.) Das durch trockene Destillation von organischen Stoffen erhaltene Gas oder das durch Behandlung von glühender Kohle mit Wasserdampf bereitete, sogenannte Wassergas soll nach diesem Verfahren in ein Gemisch von Wasserstoffgas und Kohlensäure verwandelt werden. Zu dem Zwecke wird das Gas zugleich mit heissem Wasserdampfe über ein glühendes Metalloxyd, besonders Eisenoxyd, geleitet. Hierbei werden das in dem Gase enthaltene Kohlenoxyd und die darin vorhandenen Kohlenwasserstoffe

so verändert, dass in beiden Fällen nur Kohlensäure und Wasserstoff entsteht, z. B.:



Das Eisenoxyd bleibt unverändert, es wirkt nur als Contactsubstanz. Aus dem so erhaltenen Gase wird die Kohlensäure durch Kalk oder Alkalicarbonat absorbirt. Der Wasserstoff wird als solcher oder mit Kohlenwasserstoffen carburirt für Heiz- und Beleuchtungszwecke verwendet.

Alfred Kirby Huntington in London. Verfahren zur Gewinnung von Kohlenoxydgas aus Ofen- und Generatorgasen mittelst Kupferchlorürlösung. (D. P. 35229 vom 22. August 1885, Kl. 12.) Das Verfahren ist bereits auf S. 123 beschrieben, E. P. 15310/84; es eignet sich für dasselbe am besten eine Lösung von Kupferchlorür in Chlorammonium.

Alkalien. Johannes Omholt aus Arendal (Norwegen), zur Zeit in Gössnitz, und die Chemische Fabrik Gössnitz, Böttiger & Seidler in Gössnitz. Verfahren und Apparate zur continuirlichen Darstellung von Leichtmetallen mittelst Elektrolyse aus den betreffenden feuerflüssigen Halogenverbindungen. (D. P. 34728 vom 6. Juni 1885, Kl. 40.) Die Metallsalze bedecken den Boden eines Flammofens. Durch die Seitenwände des Ofens sind horizontale Kohlenstäbe als Elektroden eingeführt; dieselben sind im Ofen vollständig mit Kappen aus feuerfestem Material bedeckt, die unten in das geschmolzene Material eintauchen. Die Flamme des Ofens streicht somit über das geschmolzene Salz und die Kappen. Durch Röhren, welche die Ofensohle durchbrechen und unten in hermetisch abgeschlossene Vorlagen münden, werden die Producte der Elektrolyse (geschmolzenes oder gasförmiges Metall und Halogen) aus dem Raum unter der Kappe in die Vorlagen geführt. In die Vorlagen, in welchen das Metall in auswechselbaren Sammelgefässen aufgefangen wird, wird ein indifferentes Gas eingeleitet.

Josiah Wyckliffe Kynaston in Liverpool (County of Lancaster, England). Verfahren zur Verwerthung von Fabrikationsrückständen der Industrie der Alkalien auf Schwefel und Calciumsulfit. (D. P. 34825 vom 10. März 1885, Kl. 75.) Die Alkalirückstände werden mit einer Lösung von Magnesiumchlorid (1.2—1.225 spec. Gew.) erhitzt. Dabei tritt folgende Reaction ein: $\text{CaS} + \text{MgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} + \text{CaCl}_2 + \text{MgO}_2\text{H}_2$. Es entwickelt sich also Schwefelwasserstoff, während ein Gemisch von Calciumchlorid, Magnesiumhydroxyd, überschüssig zugesetztem Magnesiumchlorid und etwas Calciumcarbonat in Wasser gelöst, beziehungsweise

suspendirt bleibt, das von den groben, unlöslichen Bestandtheilen abgelassen wird. In diese Flüssigkeit wird Schwefligsäure eingeleitet, bis alles Calcium als Sulfit gefällt ist. $\text{CaCl}_2 + \text{MgO}_2\text{H}_2 + \text{SO}_2 = \text{CaSO}_3 + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Das Calciumsulfit wird abfiltrirt und gewaschen und dann zur Hälfte mit Wasser angerührt. Man leitet den früher gewonnenen Schwefelwasserstoff ein und lässt zu gleicher Zeit am Boden des Gefässes Salzsäure eintreten: $\text{CaSO}_3 + 2\text{H}_2\text{S} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + 3\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$. Dadurch, dass die Schwefligsäure im Entstehungszustande wirkt, soll eine Bildung von Thionsäure nicht eintreten, wodurch sonst bei der Zersetzung von Schwefelwasserstoff mit Schwefligsäure Verluste entstehen. Der Rest des Calciumsulfits wird auf Bisulfit verarbeitet.

Edward William Parnell und James Simpson in Liverpool (Lancaster, England). Verfahren zur Gewinnung von Schwefelwasserstoff aus Schwefelammonium mittelst Ammoniumbicarbonat. (D. P. 35232 vom 1. September 1885, Kl. 12.) Das zu benutzende Schwefelammonium wird besonders aus den Alkalirückständen des Leblaneprocesses durch Behandeln derselben mit Lösungen von Ammoniumcarbonat, -sulfat oder -chlorid gewonnen (vergl. D. P. 35122, Diese Berichte XIX, Ref. S. 272). Die Lösung desselben wird mit anderthalbfach kohlensaurem Ammoniak versetzt und entweder in einem geschlossenen Gefässe mässig erwärmt oder der Wirkung eines Vacuums ausgesetzt. Es bildet sich Ammoniumcarbonat unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Der letztere wird abgekühlt, um etwa fortgerissenes Schwefelammonium zurückzuhalten, dann zur Befreiung von Kohlensäure durch eine Schwefelammonium- oder Ammoniumsulfhydratlösung geleitet, mittelst Säure von mitgeführtem Ammoniak befreit und in einem Gasbehälter aufgefangen. — Das Ammoniumcarbonat wird entweder durch Behandeln mit Kohlensäure wieder in das anderthalbfach saure Salz übergeführt oder mit Chlornatrium und Kohlensäure auf Natriumbicarbonat bearbeitet, wobei man sich in beiden Fällen des beim Ammoniaksoda-process gebräuchlichen Absorptionsapparates bedient. Ferner kann das Ammoniumcarbonat zur Aufschliessung neuer Mengen von Alkalirückständen dienen.

Alkalische Erden. Hugh Lee Pattinson jun. in Felling (England). Verfahren zur Darstellung von Baryum- und Strontiumhydroxyd aus den Sulfiden mittelst Luftsauerstoffes und Manganoxyde. (D. P. 35213 vom 9. Januar 1885, Kl. 75.) Entspricht dem E. P. 16989 vom 29. December 1884. Diese Berichte XIX, Ref. S. 124.

Thonerde. Carl Pieper in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Fluorsalzen des Aluminiums. (D. P. 35212

vom 14. November 1884, Kl. 12.) Versetzt man eine wässrige Lösung von Natrium- oder Kaliumfluorid mit einer wässrigen Lösung von Chloraluminium, so fällt ein Niederschlag, welcher ein Doppelsalz von Alkalifluorid und Aluminiumfluorid in variablen Verhältnissen ist und etwa die Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{F}_6 + 6\text{K}$ (bezw. Na) F hat, z. B. $12\text{NaF} + \text{Al}_2\text{Cl}_6 = (\text{Al}_2\text{F}_6 + 6\text{NaF}) + 6\text{NaCl}$. Nach diesem Verfahren kann man auch die natürlich vorkommenden Doppelsalze von Fluoraluminium und Fluoralkalien, wie Kryolithe, an Fluoraluminium anreichern, indem man das feingepulverte Mineral mit Chloraluminium behandelt. Das Chloraluminium setzt sich mit dem Fluoralkali um; das entstehende Chloralkali geht in Lösung, während die Fluorsalze ungelöst zurückbleiben.

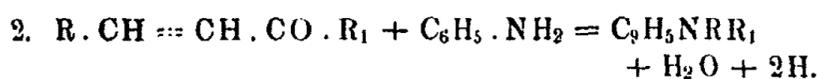
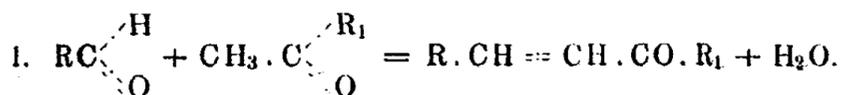
Abfälle. F. Hille, Chiswick, Middlesex. Reinigung städtischer Abflusswässer. (E. P. 1279 vom 11. Januar 1884.) Die Abflusswässer werden, nachdem sie durch Siebe von groben Beimengungen getrennt sind, mit einer Lösung von Magnesiumchlorid oder Calciumchlorid oder Ferrichlorid oder Alaun oder einer Mischung dieser Körper versetzt und dann in Absatzgruben geleitet, wo man ihnen noch Kalkwasser und event. Carbolsäure zugeibt. Es entsteht ein schwerer Niederschlag, der nach dem Absetzen und Trocknen in Kuchen gepresst, gemahlen und mit Kaunit oder einem künstlichen Düngemittel gemischt wird.

J. Hanson, Wakefield, Yorkshire. Reinigung städtischer Abflusswässer. (E. P. 9587 vom 30. Juni 1884.) Städtische Abflusswässer, faulige Wässer, sowie feste oder flüssige Verunreinigungen sollen durch Zusatz von Sodarückständen oder einer Lösung derselben geruchlos gemacht werden.

Sprengstoffe. J. N. Heidemann in Köln, Deutschland. Schiesspulver. (E. P. 16314 vom 11. December 1884.) Das Schiesspulver soll an der freien Luft nicht explodiren und wirksamer sein als gewöhnliches Pulver, ohne mehr Rauch zu geben; es besteht aus einer Mischung von ungefähr 79 Theilen Salpeter, 3 Theilen Schwefel und 18 Theilen Kohle, welche man bereitet, indem man Stroh trocken destillirt, bis es eine chocoladenbraune Farbe annimmt.

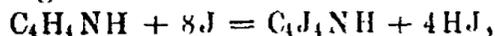
Organische Verbindungen (Diverse). Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Chinolinderivaten durch Erhitzen der Salze von aromatischen Amidokörpern mit Gemischen von Aldehyden und Ketonen. (D. P. 35133 vom 14. Juli 1885, Kl. 22.) Bei Behandlung eines in der Kälte mit Salzsäuregas gesättigten Gemisches gleicher Moleküle Aldehyd und Keton mit einem Salz von aromatischen Amidokörpern entstehen Chinoline, welche im

Pyridinkern in γ -Stellung substituirt sind. Die Reaction vollzieht sich bei Wasserbadtemperatur. Aus dem Reactionsproduct werden die Basen mit Alkali abgeschieden und durch Rectificiren getrennt. Man erhält aus Aceton, Paraldehyd und Anilin das γ -Methylehinaldin, $C_{11}H_{11}N$, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist und bei 264° siedet. Aus Formaldehyd bezw. Methylal, Aceton und Anilin entsteht das γ -Methylehinolin, eine flüssige Base vom Siedepunkt 255° (uncorrigirt), welche mit dem Cincholepidin identisch ist. Die Reaction verläuft voraussichtlich so, dass sich zunächst entsprechend den Untersuchungen von Claisen und Schmidt aus den Aldehyden und Ketonen bei Gegenwart von Salzsäure Condensationsproducte bilden und dass diese dann mit dem aromatischen Amidkörper reagiren:

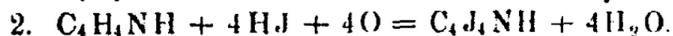
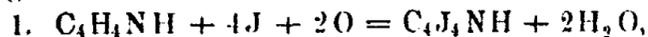


Die Isolirung der Condensationsproducte ist nicht erforderlich.

Giacomo Ciamician und Paolo Silber in Rom. Verfahren zur Darstellung von Tetrajodpyrrol, genannt »Jodole«. (D. P. 35130 vom 9. Juni 1885, Kl. 22.) Tetrajodpyrrol entsteht nach folgender Gleichung:



wenn man Jod auf Pyrrol in Gegenwart von indifferenten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Holzgeist, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Essigäther, in der Kälte einwirken lässt. Die Bildung von Tetrajodpyrrol erfolgt aber in glatterer Weise, wenn man dafür sorgt, dass die bei der Reaction entstehende Jodwasserstoffsäure nicht in freiem Zustande auftreten kann. Man erreicht dies: I. Durch Bildung von jodwasserstoffsäuren Salzen, also durch Jodiren bei Gegenwart von wässerigen Alkalien, von organischen Basen, von Metalloxyden, von kohlensauren, essigsäuren oder auch nur von basischen Salzen. II. Durch Zerstörung der Jodwasserstoffsäure mittelst eines Oxydationsmittels, wobei die Reaction nach folgenden beiden Gleichungen stattfinden kann:



Als solche Oxydationsmittel werden Eisenchlorid, Kupfervitriol, Chlor, Brom, Braunstein, Bleisuperoxyd, bromsaure, chromsaure und mangansaure Salze benutzt. Man kann sich auch der Jodsäure als Oxydationsmittel bedienen. Das erhaltene Tetrajodpyrrol hat im grossen Ganzen die in Diesen Berichten, XV, 2584, angegebenen

Eigenschaften. Es ist ein gelblich weisses, am directen Licht leicht zersetzliches Pulver, das in Wasser ganz unlöslich, in kaltem Alkohol und in Alkalien etwas löslich ist.

Brenn- und Leuchtstoffe. F. Carves, St. Etienne (Loire), Frankreich. Abscheidung leichter Kohlenwasserstoffe aus Koksofengasen. (E. P. 15920 vom 3. December 1884.) Nachdem die Koksofengase zur Gewinnung von Theer und Ammoniakwasser in bekannter Weise behandelt worden sind, werden sie in Scrubbern mit schweren Theerölen gewaschen. Die leichten Kohlenwasserstoffe werden absorbirt und dann durch Destillation von den schweren Theerölen getrennt.

A. Mc Dougall, Beech Grove, Penrith. Behandeln von Ammoniakwasser und Reinigen von Gas. (E. P. 15496 vom 25. November 1884.) Für das Verfahren werden zunächst Schwefel oder Pyrite in einem luftdichten Ofen unter Einführung gepresster Luft verbrannt bezw. geröstet. Das aus dem Ofen entweichende Gemisch von Schwefligsäure und heisser Luft wird in Ammoniakwasser eingeleitet. Dieses befindet sich in einem mit Blei ausgeschlagenen Behälter, dessen Boden geneigt ist. Ein durchlöcherter Deckel ist ungefähr 6 Zoll vom oberen Rande des Behälters angeordnet und bedeckt drei Viertel. Man füllt soviel Flüssigkeit ein, dass der durchlöcherter Boden noch 3 Zoll hoch davon bedeckt ist. Die Gase lässt man unter dem durchlöcherter Boden einströmen. Es entwickelt sich Kohlensäure und die Flüssigkeit wird concentrirter, wobei sich Krystalle von Ammoniumsulfid bilden, die in den tiefsten Theil des Behälters fallen und von dort herausgefischt werden. Die Krystalle lässt man abtropfen und oxydirt sie an der Luft zu Sulfat. Die schwefligsaures Ammoniak enthaltende Mutterlauge wird zum Waschen von Leuchtgas benutzt, wobei sie Ammoniak löst und den Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Die Flüssigkeit gelangt nach dem Filtriren wieder in das oben angeführte Verdunstungsgefäss.

W. D. Cliff, Wortley, near Leeds. Gasretorten. (E. P. 13188 vom 4. October 1884.) Die lederhart getrockneten Retorten werden innen mit Porzellanmasse bekleidet und diese wird nach dem Trocknen mit Glasur Mischung bedeckt; dann werden sie gebrannt.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Elektrochemische Studien. IV. Die elektrische Leitfähigkeit der Basen von W. Ostwald (*Journ. pr. Chem.* N. F. XXXIII, 352). Die Untersuchungen des Verfassers haben ergeben, dass das elektrische Leitungsvermögen der Basen zu den chemischen Eigenschaften in ebenso enger Beziehung steht wie bei den Säuren (vergl. *Diese Berichte* XVIII, Ref. 96 und 594). Das Leitvermögen der stark basischen Hydroxyde von Kalium, Natrium, Lithium und Thallium wächst gleich dem der starken, einbasischen Säuren nur wenig mit steigender Verdünnung und erreicht ein constantes Maximum. Während aber der Grenzwert von der Natur der Säuren unabhängig schien, zeigen die verschiedenen Basen deutlich verschiedene Grenzwerte. Der Unterschied beträgt zwischen Kali und Natron etwa 7 pCt., zwischen Kali und Lithion 10 pCt. — Die Hydroxyde der zweiwerthigen, stark basischen Metalle Baryum, Strontium und Calcium verhalten sich wie die starken, einwerthigen Basen: das Maximum ihres Leitungsvermögens, auf äquivalente Mengen bezogen, ist nahe ebenso gross. — Ferner schliessen sich nach ihrem Leitvermögen, wie nach den chemischen Eigenschaften an die starken Basen an: das Tetraäthylammoniumhydroxyd, das Phenyltriäthylammoniumhydroxyd und das Triäthylsulfhydroxyd. Endlich verhält sich auch das Guanidin wie eine starke (einwerthige) Base, und ebenso das Neurin. — Den schwachen Säuren analog verhalten sich Ammoniak und die untersuchten Aminbasen. Das Leitungsvermögen wässriger Lösungen derselben ist viel kleiner als das der alkalischen Metallhydroxyde und ändert sich stark mit der Wassermenge, ohne dass jedoch bei endlichen Verdünnungen ein constanter Grenzwert erreicht werden konnte. Dabei ist sehr bemerkenswerth, dass die Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung nach demselben Gesetze stattzufinden scheint, wie bei den Säuren (*Diese Berichte* XVIII, Ref. 488). Der Gang der Erscheinung lässt sich vermittelst derselben

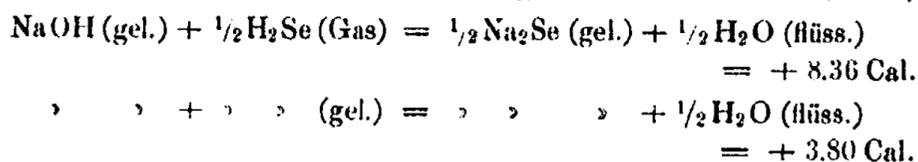
Formel, welche bei den Säuren benutzt wurde, mit derselben Constanten bis zu gleicher Annäherung darstellen. — Vergleicht man die schwachen Basen unter einander, so ergibt sich, dass der basische Charakter des Ammoniaks (nach dem elektrischen Leitungsvermögen beurtheilt) durch den Eintritt eines Alkoholradicals C_nH_{2n+1} verstärkt wird. Der Eintritt eines zweiten solchen Radicals (in den Diaminen) bewirkt jedoch nicht eine gleich grosse Verstärkung, und die Triamine sind merkwürdigerweise wieder schwächer basisch. — Allyl erhöht die basischen Eigenschaften nicht so viel als Methyl oder Aethyl. — Von zweisäurigen Basen wurde nur Aethylendiamin genauer untersucht; dasselbe verhielt sich wie diejenigen zweibasischen Säuren, deren Neutralsalze alkalisch reagiren, und damit stimmt überein, dass es sich mit Rosolsäure nicht titriren lässt. — Von anderen Affinitätsäusserungen der Basen ist nur die Verseifung des Aethylacetats durch Reicher (*Diese Berichte* XVIII, Ref. 423) vergleichend untersucht. Die Resultate stimmen mit dem, was die Untersuchung der elektrischen Leitungsfähigkeit gelehrt hat, insofern überein, als die Constante der Verseifungsgeschwindigkeit für Kali, Natron, Kalk, Strontian und Baryt sehr nahe gleich gross, für Ammoniak aber bedeutend kleiner gefunden wurde. Im Einzelnen bleiben kleine Differenzen noch aufzuklären.

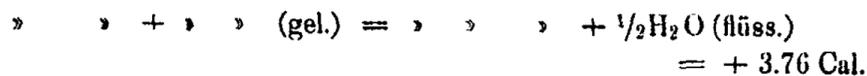
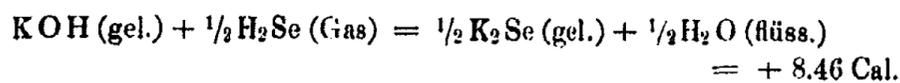
Horstmann.

Ueber die Thermoelectricität des Jodsilbers von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 102, 917—918). Von den beiden Modificationen des Jodsilbers (vergl. Mallard und Le Chatelier, *Diese Berichte* XVI, 2487) besitzt die cubische ein viel grösseres Leitungsvermögen als die hexagonale. — Wenn man zwei ausgeglühte Silberdrähte in ein Stück Jodsilber einschmilzt und dann das Ganze erhitzt, so entsteht infolge ungleicher Erwärmung der beiden eingeschmolzenen Drahtenden ein Strom bestimmter Richtung, dessen Intensität mit der Geschwindigkeit der Erhitzung wächst; unterhalb der Umwandlungstemperatur (vergl. l. c.) beträgt die Galvanometerablenkung höchstens einige Millimeter, oberhalb derselben mehrere Centimeter; bei der Umwandlungstemperatur selbst treten sehr starke, aber schnell wechselnde Ströme auf. Auf diesem Wege wurde die Umwandlungstemperatur des Jodsilbers bestimmt und um 1° abweichend vom früher beobachteten Werthe gefunden.

Gabriel.

Ueber die Kalium- und Natriumselenide von Charles Fabre (*Compt. rend.* 102, 703—706). (Vergl. *Diese Berichte* XIX, 230.)



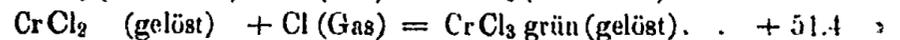
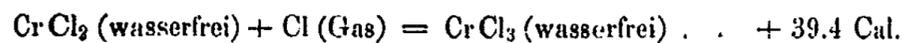


Die Lösungswärme für $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{Se}$ (= 40.4) ist also im Mittel 4.63 Cal. Verfasser fand ferner als Lösungswärmen für $\frac{1}{2}(\text{Na}_2\text{Se} + 16\text{H}_2\text{O}) - 11$ Cal., für $\frac{1}{2}(\text{Na}_2\text{Se} + 9\text{H}_2\text{O}) - 5.295$ Cal., für $(\text{Na}_2\text{Se} + 4.5\text{H}_2\text{O}) - 3.93$ Cal., für $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{Se} + 9.31$ Cal., für $\frac{1}{2}(\text{K}_2\text{Se} + 19\text{H}_2\text{O}) - 14.65$ Cal., für $\frac{1}{2}(\text{K}_2\text{Se} + 14\text{H}_2\text{O}) - 10.22$ Cal., für $\frac{1}{2}(\text{K}_2\text{Se} + 9\text{H}_2\text{O}) - 9.60$ Cal., für $\frac{1}{2}(\text{K}_2\text{Se}) + 4.27$ Cal. und berechnet schliesslich für

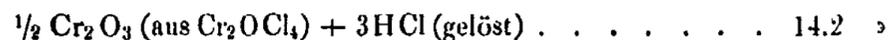
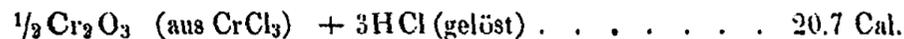


Gabriel.

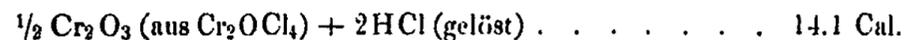
Ueber die Umwandlung des Chromchlorürs in Chromchlorid. Molekulare Zustände des Chromoxyds von Recoura (*Compt. rend.* 102, 865—869). (Vergl. *Diese Berichte* XIX, Ref. 233.)



Das Chromoxyd, welches durch Natronlauge aus Chromchlorid entsteht, ist in einem anderen molekularen Zustand als das aus Chromsesquioxchlorid erhältliche; man hat nämlich



Nun zeigte sich, dass letzteres Oxyd im Gegensatze zum ersten sich nur mit 2HCl verbindet, denn es ist:



Ersteres Oxyd wird durch Lösen in 9, letzteres durch Lösen in 3 Aequivalenten Natron und Wiederausfällen mit Salzsäure in ein und dieselbe Modification übergeführt, für welche sich ergab:



Ein drittes Aeq. HCl ruft keine weitere Wärmeentwicklung hervor.

Gabriel.

Umwandlung des Chromchlorürs in Sesquichlorid. — Mechanismus der Lösung des wasserfreien Chromsesquichlorids von A. Recoura (*Compt. rend.* 102, 921—924). Wenn man eine gesättigte Chromchlorürlösung durch Luft (unter Kühlung) oxydirt und dann Salzsäuregas hindurchleitet, so fällt das früher beschriebene,

[26*]

graublauo Sesquichlorid, $\text{Cr}_2\text{Cl}_6 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (*Diese Berichte* XIX, Ref. 233), welches mit Natron das normale, 3 Aeq. HCl fixirende Sesquioxyd liefert. — Wird das Chlorür dagegen zunächst mit Salzsäure gemischt und dann oxydirt (und zwar in concentrirter Lösung), so scheidet sich das grüne Chlorid, $\text{Cr}_2\text{Cl}_6 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, aus. Die Lösung sowohl des grünen, wie des graublauen Chlorids wird durch Salzsäuregas fast sofort braun gefärbt, indem offenbar ein salzsaures Chromsesquioxychlorid entsteht; fügt man Aether zu dieser Lösung, so fällt eine grüne, wechselnd zusammengesetzte, instabile Verbindung von Salzsäure mit Chromsesquichlorid. Verdünnte sowie concentrirte Chromchlorürlösungen werden durch sauerstoffreies Chlor in grüne, schwach dichroitische Lösungen von Chromchlorid verwandelt, welches den thermischen Messungen zufolge im Stadium des Ueberganges in die graublauo Modification sich befindet; diese Lösungen sind identisch mit den durch Auflösen des wasserfreien Sesquichlorids erhältlichen. Verfasser sieht hierin eine Stütze für Löwel's Hypothese, welcher annimmt, dass das wasserfreie, unlösliche Chromsesquichlorid, wenn es, wie bekannt, durch eine Spur Chromchlorür (Peligot) in Lösung übergeht, zuvor Schritt für Schritt zu Chlorür reducirt wird.

Gabriel.

Ueber Ammoniumvanadat von A. Ditte (*Compt. rend.* 102, 918—921). Das neutrale Salz, $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, entsteht stets aus Vanadinsäure und überschüssigem Ammoniak, ist unlöslich in gesättigter Salmiaklösung, löst sich 1 L kaltem Wasser zu 10 g; in siedendem Wasser sind 64 g des Salzes, aber theilweise in bereits zersetztem Zustande, enthalten. — Das Sesquivanadat, $[(\text{NH}_4)_2\text{O}]_2 \cdot (\text{V}_2\text{O}_5)_3$, wird aus Vanadinsäure und neutralem Ammoniumoxalat erhalten; eine bei 30° gesättigte Lösung dieses Vanadats giebt, mit überschüssiger Vanadinsäure in Berührung gebracht und filtrirt, eine orangerothe Lösung, welche, im Vacuum verdunstet, hellgelbe Krystalle eines Oxalovanadates und rubinrothe Krystalle des Sesquivanadates liefert; letztere sind sehr leicht löslich und enthielten je nach der Temperatur, bei welcher sie sich ausgeschieden haben, 4 oder 6 Moleküle Wasser. — Das Bivanadat, $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$, bildet sich, wenn man eine gesättigte, siedende Lösung des neutralen Salzes mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt und die granatroth gewordene Flüssigkeit im Vacuum verdunstet; man erhält grosse, granatrothe, goldig glänzende, sehr lösliche, zuweilen wie hexagonale Tafeln ausschende Krystalle. — Gelbes Trivanadat, $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$, wird durch anhaltendes Kochen einer Lösung des neutralen Salzes (schneller nach Zusatz von überschüssiger Essigsäure) oder Erhitzen einer Lösung des Bivanadates erhalten, bildet kleine, achtseitige, gelbe Blättchen, löst sich selbst in kochendem Wasser nur zu 1.5 g pro 1 L, zeigt in der Hitze zinnberrothe Farbe und ist das beständigste der sauren Salze.

— **Rothes Trivanadat**, $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$ (dunkelroth, sehr kleine, sehr wenig in Wasser lösliche Krystalle), entsteht, wenn man einige Tropfen Essigsäure zu einer kalten, gesättigten Lösung des neutralen Salzes hinzufügt, die rothe Fällung durch Zusatz von mehr Essigsäure löst und die dunkelrothe Flüssigkeit an trockener Luft verdunstet. Gabriel.

Gehören die Fluorescenzen $Z\alpha$ und $Z\beta$ verschiedenen Erden an? von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 102. 899—902). Verfasser ist geneigt, die genannten, bei der Untersuchung der Didym- und Yttererden beobachteten Fluorescenzen (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 426¹⁾) zwei verschiedenen Erden zuzuschreiben, und zwar unter Anderem deshalb, weil in den $Z\alpha$ - und $Z\beta$ - enthaltende Lösungen auf Zusatz von wenig Ruthen-, Platin- oder Eisenchlorid die Streifen $Z\beta$ ($\lambda = 620\frac{1}{2}$, $\lambda = 585\frac{3}{4}$, $\lambda = 543\frac{1}{5}$, $\lambda = \text{ca. } 487$) verschwinden oder stark abgeschwächt werden, während $Z\alpha$ ($\lambda = 573$) verhältnissmässig wenig afficirt wird. Bezüglich weiterer Einzelheiten vergl. das Original. Gabriel.

$Y\alpha$ wird von de Marignac (*Compt. rend.* 102. 902) definitiv Gadolinium (Gd) genannt. Gabriel.

Der Einfluss des Siliciums auf die Eigenschaften des Guss-eisens von Thomas Turner (*Chem. Soc.* 1886. 130—149). Durch eingehende Discussion der im Jahre 1858 veröffentlichten „Cast Iron Experiments“, welche die chemische und physikalische Untersuchung einer grossen Anzahl von Eisensorten enthalten, sucht Verfasser nachzuweisen, dass der Einfluss des Siliciums auf die Qualität des Roheisens, wie er denselben durch Versuche im kleinen Maassstabe dargethan (*diese Berichte* XVIII, 533, Ref.), auch aus der Untersuchung der im Grossen erzeugten Eisensorten sich ergebe. Scheerl.

Ueber Unterphosphorsäure von Theodor Salzer (*Ann.* 232, 271). Säuger (*diese Berichte* XIX, Ref. 231) hat die Ansicht ausgesprochen, dass Unterphosphorsäure beim Einengen ihrer Lösung nicht, wie Salzer behauptet (*diese Berichte* XV, 524), in Phosphorig- und Pyrophosphorsäure, sondern in Phosphorig- und Orthophosphorsäure zerfalle. Hierzu bemerkt Verfasser, dass er Natriumphosphat ganz sicher krystallographisch nachgewiesen, andererseits aber auch Orthophosphorsäure nachgewiesen habe. Bei der Zersetzung seien 3 Fälle in Betracht zu ziehen: 1) es entsteht Phosphorig- und Orthophosphorsäure, dann ist die Pyrophosphorsäure nicht Spaltungs-, sondern Oxydationsproduct, oder 2) es entsteht Phosphorig- und Pyrophosphorsäure, dann könnte durch Einwirkung ersterer Säure auf

¹⁾ Ebenda S. 127, Z. 2 v. o. lies $Z\alpha$ bei 104°P statt $Z\beta$ bei 104°P .

letztere Orthophosphorsäure gebildet worden sein; 3) beide Zersetzungsweisen finden gleichzeitig statt.

Gabriel.

Untersuchungen über die zusammengesetzten, unorganischen Säuren von Wolcott Gibbs (*Amer. Chem. Journ.* 7, 392—417; siehe *diese Berichte* XIX, Ref. 52). Antimonigphosphowolframsaure Salze werden unter denselben Bedingungen wie die entsprechenden arsenigphosphowolframsauren Salze gebildet. Dargestellt wurde das Salz $22\text{WO}_3 \cdot 5\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{K}_2\text{O} + 48\text{aq}$, eine schwach gelbe, krystallinische, in kaltem und warmem Wasser fast unlösliche Verbindung. — Antimonsäurewolframsäure. Die Salze derselben entstehen durch directe Oxydation der antimonigwolframsauren Salze oder durch Digestion antimonsaurer Salze mit Wolframsäure. Durch fortgesetztes Kochen von saurem, antimonsaurem Kali mit (12:5) wolframsaurem Kali entsteht eine Lösung, welche farblose, körnige Krystalle von $12\text{WO}_3 \cdot 4\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{K}_2\text{O} + 25\text{aq}$ liefert. — Antimonio-molybdänsaure Salze werden gebildet, wenn das Hydrat der einen der beiden Säuren mit der Lösung eines Alkalisalzes der anderen digerirt wird. Die Verbindung $7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 5(\text{NH}_4)_2\text{O} + 12\text{aq}$ wird in schönen, farblosen, glasglänzenden Krystallen erhalten. — Pyrophosphowolframsaure Salze. Die Pyrophosphorsäure tritt mit ihren Eigenschaften in die Verbindung mit Wolframsäure ein. Bei der Analyse dieser Verbindungen muss daher die Pyrophosphorsäure durch mehrfach wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure in die Orthosäure übergeführt werden. — Die gelbe Lösung, welche durch Kochen von pyrophosphorsurem Natron mit Wolframsäure entsteht, giebt auf Zusatz einer concentrirten Chlorammoniumlösung einen weissen, krystallischen Niederschlag von $22\text{WO}_3 \cdot 3[\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4] \cdot 6[\text{P}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_4] \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{O} + 31\text{aq}$. Wird die erwähnte gelbe Lösung mit Bromkalium und Essigsäure versetzt, so erhält man das weisse, feinkörnige Salz $22\text{WO}_3 \cdot 9\text{P}_2\text{O}_7\text{K}_4 + 49\text{aq}$. Durch Kochen von Wolframsäure in einer Lösung von Kaliumpyrophosphat entsteht $22\text{WO}_3 \cdot 6\text{P}_2\text{O}_7\text{K}_4 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} + 42\text{aq}$. Verfasser weist hier auf die von Wallroth dargestellten Pyrophosphate mit neun Molekülen P_2O_7 und 36 Atomen Metall (*diese Berichte* XVI, 3059). — Monometaphosphowolframsaure Salze. Zur Darstellung derselben wurde die käufliche, glasige Phosphorsäure angewendet, welche eine Mischung von Metaphosphorsäure und Natriummetaphosphat darstellt. Eine Lösung der glasigen Phosphorsäure ist neutral gegen Tropäolin. Gleiche Volume derselben Lösung erheischen zur Neutralisation bei Anwendung von Purpurin als Indicator 23 cem Normalnatron, mit Hämatoxylin 14 cem, mit Alizarin 12.5 cem. Mit Phenolphthaleïn, Methylorange und Rosolsäure wurden scharfe Endreactionen nicht erhalten. Die monometaphosphowolframsauren Salze bilden sich bei directer Einwirkung der glasigen

Säure auf saure, wolframsaure Salze; dieselben sind meist gummiartige, nur selten krystallinische Körper; die Verbindungen mit den Schwermetallen sind oft von teigiger, bisweilen öligter Consistenz. Analysirt wurden die Salze: $24\text{WO}_3 \cdot 2[\text{PO}_3\text{K}] \cdot 3\text{K}_2\text{O} + 20\text{aq}$ und $18\text{WO}_3 \cdot 2[\text{PO}_3\text{NH}_4] \cdot (\text{NH}_4)_2\text{O} + 11\text{aq}$; letzteres ist krystallisch. — Orthometaphosphowolframsaure Salze. Wird phosphowolframsaures Natron (24:1) mit einer Lösung von metaphosphorsaurem Natron gekocht, so löst es sich rasch, und Bromkalium fällt aus der Lösung ein weisses, gelatinöses Salz, welches beide Modificationen der Phosphorsäure enthält und nach der Analyse die Formel $22\text{WO}_3 \cdot 3(\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{K}_2\text{O}) \cdot 6\text{PO}_3\text{Na} \cdot 2\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{Na}_2\text{O} + 42\text{aq}$ erhält. — Monometaphosphomolybdänsaure Salze. Durch Mischung von Ammoniummetaphosphat und Ammoniummolybdat fällt das zuerst gummiartige, dann krystallinische Salz $10\text{MoO}_3 \cdot 4(\text{PO}_3\text{NH}_4) \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{O} + 9\text{aq}$. — Hexametaphosphomolybdänsaure Salze. Die Baryumverbindung, welche aus hexametaphosphorsaurem Natron und Chlorbaryum entsteht, löst sich in molybdänsaurem Ammon; aus der Lösung erhält man schöne, farblose, nadelförmige Krystalle, wahrscheinlich $14\text{MoO}_3 \cdot [\text{Ba}_3\text{6PO}_3] \cdot \text{BaO} + 55\text{aq}$. — Zinnoxidphosphowolframsaure Salze. Dieselben gehören zu dem Typus der bereits beschriebenen vanadiovanadicowolframsauren Salze, $m\text{RO}_3 \cdot n\text{R}'\text{O}_2 \cdot p\text{R}''\text{O}_3 \cdot \text{R}'''\text{O}$. Die Verbindung $22\text{WO}_3 \cdot 2\text{SnO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{O} + 15\text{aq}$ erhält man als schönen, weissen, krystallischen Niederschlag, wenn eine Lösung von Ammoniumzinnchlorid in eine kalte Lösung von (24:1) phosphowolframsaurem Natrium eingegossen wird. — Ammoniumzinnchlorid giebt mit heisser Lösung des phosphomolybdänsauren Ammon, $10\text{MoO}_2 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5(\text{NH}_4)_2\text{O} + 7\text{aq}$, einen glänzenden, gelben, krystallischen Niederschlag von der Zusammensetzung $16\text{MoO}_3 \cdot 4\text{SnO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{O} + 23\text{aq}$, welcher selbst in kochendem Wasser so gut wie unlöslich ist. — Verfasser weist auf die von Struve 1854 beschriebenen, molybdänsauren Doppelsalze, welche Eisenoxyd, Aluminiumoxyd und Chromoxyd enthalten, und stellt für dieselben die Formel $\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 6\text{R}_2\text{O}$ auf; das Mangandoppelsalz ist dagegen $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{MoO}_3 \cdot 5\text{K}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} + 11\text{aq}$. Zu diesem gesellen sich noch die Reihe der von Parmentier dargestellten Doppelsalze, $\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{MoO}_3 \cdot 2\text{R}'_2\text{O} + x\text{aq}$ (*diese Berichte XV, 2232*), und die borowolframsauren Salze Klein's (*diese Berichte XIII, 1239*). Schertel.

Ueber den organischen Kohlenstoff der Erdböden, welche freien Stickstoff fixiren von Berthelot (*Compt. rend. 102, 951 bis 954*). Um die Quantität der Organismen zu bestimmen, denen gewisse Thonböden die Fähigkeit, Stickstoff zu fixiren, verdanken, ermittelt Verfasser den in den Geweben dieser Organismen (anscheinend Diatomeen) enthaltenen Kohlenstoff. Zu dem Ende werden 30 g

des Sandes oder Thones resp. 2—3 g Ackerboden der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff unterworfen (wobei etwa 100 mg Kohlensäure resultiren), und zwar das eine Mal, nachdem man die betreffende Erde durch verdünnte Salzsäure von vorhandenen Carbonaten befreit, dann ausgewaschen und getrocknet hat (organischer, unlöslicher Kohlenstoff); zur zweiten Bestimmung (Ermittelung des organischen Gesamtkohlenstoffes, d. h. unlöslichem sammt salzsäure- und wasserlöslichem Kohlenstoff) wird die betreffende Erde zuvor mit der zur Zerlegung der Carbonate nöthigen Menge Salzsäure versetzt, eingedampft und verbrannt. Die Differenz zwischen beiden Werthen giebt den Kohlenstoff der löslichen Kohlenstoffverbindungen (organischer, löslicher Kohlenstoff). Verfasser theilt einige derartige Bestimmungen mit und knüpft daran vorläufige Bemerkungen über die Natur der löslichen und unlöslichen Kohlenstoffverbindungen.

Gabriel.

Bemerkungen über den Gehalt und die Bestimmung des Ammoniaks im Boden von Berthelot und André (*Compt. rend.* 102, 954—956). Soll der Gehalt eines Bodens mittelst concentrirter Natronlauge und titrirter Schwefelsäure nach Schlösing bestimmt werden, so muss dies ohne vorangehende Trocknung der Erde geschehen, da bei 100° bis zu $\frac{3}{4}$ des Ammoniaks und selbst beim Trocknen in der Kälte merkliche Mengen des Ammoniaks weggehen. Die durch Regen oder Bewässerung feuchten Ackerböden geben daher, wenn sie an der Luft trocknen, beständig Ammoniak aus ihren Ammoniaksalzen ab (indem sich letztere mit den vorhandenen Carbonaten zu Ammoniumcarbonat umsetzen).

Gabriel.

Ueber die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Regenwassers von Berthelot und André (*Compt. rend.* 102, 957). Um die Zufuhr von Stickstoff, welche der Erdboden durch Regenfall erhält, genau und völlig zu bestimmen, muss man in Regenwasser nicht blos Ammoniak und Salpetersäure bestimmen, sondern wie folgt verfahren: Das Wasser wird von unlöslichen Bestandtheilen (meteorischem Staub u. s. w.) abfiltrirt und deren Stickstoffgehalt durch Glühen mit Natronkalk ermittelt; aus dem Filtrat wird durch Kochen mit Kalkmilch das Ammoniak ausgetrieben und bestimmt; darnach filtrirt man, dampft das Filtrat ein und glüht den Rückstand mit Natronkalk, wodurch man den Stickstoffgehalt der löslichen, nicht flüchtigen Bestandtheile erfährt. — Das Regenwasser muss unmittelbar nach dem Fall untersucht werden, da anderenfalls das Ammoniak und die Salpetersäure durch die Entwicklung der aus den Luftkeimen herrührenden Lebewesen Umwandlungen erleiden.

Gabriel.

Organische Chemie.

Einfluss der neutralen Kaliumoxalate auf die Löslichkeit des sauren Oxalates von R. Engel (*Bull. soc. chim.* XLV, 318—320). 100 Theile Wasser von 0° lösen 25.24 Theile neutrales Kaliumoxalat in wasserfreiem Zustande. Die Löslichkeit des sauren Salzes kann nur annähernd bestimmt werden, da sich dasselbe theilweise in ausscheidendes Quadrioxalat und neutrales Salz umsetzt; eine gesättigte Lösung des letzteren löst nur Spuren des Bioxalates. Setzt man zu einer Lösung, welche mit neutralem Salz und Bioxalat gesättigt ist, bei Gegenwart eines Ueberschusses von festem saurem Oxalat zunehmende Quantitäten Wasser, so beobachtet man, dass die in Lösung gehende Quantität des sauren Salzes wächst, je mehr die Menge des neutralen Salzes durch Verdünnung abnimmt. Schertel.

Ueber die Zersetzung der Amine der Fettsäurereihe durch hohe Temperaturen von A. Müller (*Bull. soc. chim.* XLV, 438—440). Als die Dämpfe der drei Methylamine sowie des Aethylamins durch Röhren geleitet wurden, welche auf etwa 1200—1300° erhitzt waren, wurde als Hauptproduct Blausäure und Aethylen erhalten; in geringeren Mengen traten Wasserstoff, Kohlenstoff, Ammoniak und kohlenstoffreichere Hydrocarbure auf. Diäthyl- und Triäthylamin sowie Amylamin lieferten neben viel Blausäure und Aethylengas sehr grosse Mengen freien Kohlenstoff, während ein Gemenge von Ammoniak und Aethylengas nur wenig Blausäure, dagegen viel freien Kohlenstoff und Wasserstoff entstehen liess. Die Ergebnisse der Versuche werden in Rücksicht auf die thermischen Verhältnisse discutirt. Schertel.

Die Wirkung der Salpetersäure auf einige zweibasische Säuren von A. P. N. Franchimont (*Rec. trav. chim.* IV, 393—400). Wie die Malonsäure selbst werden deren Monosubstitutionsderivate durch Salpetersäure bereits in der Kälte unter Entwicklung von 2 Molekülen Kohlensäure zersetzt. Versuche wurden angestellt mit Isobernsteinsäure, Aethylmalonsäure, Propylmalonsäure, Isopropylmalonsäure, Amylmalonsäure, Allylmalonsäure; die Disubstitutionsderivate der Malonsäure werden dagegen von kalter Salpetersäure nicht angegriffen. Dies wurde erwiesen an der Dimethylmalonsäure, Diäthylmalonsäure, Methylisopropylmalonsäure, Diallylmalonsäure, Trimethylendicarbonsäure und Tetramethylendicarbonsäure; für die letztgenannten Säuren sieht der Verfasser in dem Verhalten zur Salpetersäure eine Bestätigung der Ansichten von Perkin (*diese Berichte* XVII, 54). Die Reaction mit Salpetersäure kann zur Erkennung der Gruppe $-\text{CH}-(\text{COOH})_2$ in zweibasischen Säuren benutzt werden. (Vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 146 u. XIX, Ref. 13.) F. Mylius.

Einwirkung des alkoholischen Kalis auf Harnstoff, Sulfoharnstoff und einige substituirte Harnstoffe. Umgekehrte Wöhler'sche Reaction von Alb. Haller (*Compt. rend.* 102, 974—976). In analoger Weise, wie nach dem Verfasser (*diese Berichte* XIV, 2073) Campholurethan durch alkoholisches Kali nach der Gleichung $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{O}(\text{C}_{10}\text{H}_{17}) + \text{KOH} = \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{KCNO}$ zerfällt, werden (2—2.5 g) Harnstoff, Monoäthyl- und unsymmetrischer Diäthylharnstoff durch die theoretische Menge Kali (in 20 g absolutem Alkohol) zu Kaliumcyanat und Ammoniak resp. Aethyl- resp. Diäthylamin umgesetzt, wenn man das Gemisch 12 Stunden im Rohr auf dem Wasserbade erhitzt; das Kaliumcyanat krystallisirt beim Erkalten aus. — Sulfoharnstoff geht in das isomere Rhodanammonium und umgekehrt dieses in jenen nicht bloß bei 160—170° über, sondern die Umwandlung beginnt in alkoholischer Lösung schon unter 100°; fügt man zur letzteren Kali und erhitzt im Wasserbad 12 Stunden, so erhält man Sulfocyanat und Ammoniumsulfid neben viel unveränderter Substanz. Isocyanures und isocyanursäures Aethyl geben mit alkoholischem (ebenso wie mit wässrigem) Kali Kaliumcarbonat und Aethylamin. (Vergl. auch folg. Referat.) Gabriel.

Ueber zwei Eigenschaften von Urethanen der Fettreihe von G. Arth (*Compt. rend.* 102, 977—978). Wie Camphol- und Mentholurethan (vergl. vorangeh. Referat und *diese Berichte* XV, 1201), so gehen auch Aethyl-, Isobutyl-, Amyl- und Caprylurethan durch alkoholisches Kali in Kaliumcyanat und den entsprechenden Alkohol über. Die beiden erstgenannten Urethane lassen bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck einen Rückstand von Cyanursäure, während die Urethane aus den ersten Gliedern der Fettreihe unzersetzt destilliren; das Octylurethan steht hinsichtlich seines Verhaltens beim Sieden in der Mitte zwischen beiden: es destillirt grösstentheils bei 230—232° und hinterlässt ca. $\frac{1}{16}$ seines Gewichtes an Cyanursäure. Das Octylurethan wird aus Chlorcyan und Caprylalkohol (aus Ricinusöl) bei 100° bereitet, siedet bei 135° unter 20 mm Druck, ist unlöslich in kaltem, sehr wenig in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und bildet zarte Krystalle vom Schmelzpunkt 54—55°. Gabriel.

Ueber die Constitution der Undecylensäure nach ihrer magnetischen Circularpolarisation und über die magnetische Circularpolarisation und andere physikalische Eigenschaften der Mono- und Diallylessigsäure, der Mono- und Diallylmalonsäure und der Aethyläther der beiden letzteren von W. H. Perkin (*Chem. Soc.* 1886, I, 205—215). Die Undecylensäure und ihr Aethyläther besitzen ein magnetisches Drehungsvermögen (*diese Berichte* XVII, Ref. 549), welches den Monoallylderivaten der aliphatischen

Reihe eigenthümlich ist, indem es kleiner ist, als das irgend einer anderen ungesättigten Verbindung. Nach ihrem magnetischen Drehungsvermögen und da sie bei der Oxydation (*diese Berichte* X, 2035; XI, 1412) Sebacinsäure liefert, ist die Undecylensäure Allyloctylsäure oder, was dasselbe ist, Vinylnonylsäure $C_3H_5 \cdot C_7H_{14} \cdot CO_2H$. Bezüglich der anderen in der Ueberschrift bezeichneten Versuchsergebnisse sei auf das Original verwiesen.

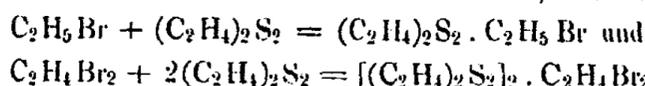
Schotten.

Ueber Diäthylensulfidmethylsulfinsalze von O. Masson (*Chem. Soc.* 1886, I, 233—249). Zur Darstellung des Diäthylendisulfids werden gleiche Raumtheile Aethylenbromid und Alkohol in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben mit einer concentrirten Lösung von mehr als der äquivalenten Menge Kaliumsulfid gemischt. Die Reaction erfolgt ohne Wärmezufuhr mit einiger Heftigkeit. Bei der nachfolgenden Destillation mit Wasserdampf geht das krystallisirte Diäthylendisulfid über, während das im Kolben zurückbleibende amorphe durch mehrstündiges Erhitzen auf 160° in ersteres verwandelt wird. 1 kg Aethylenbromid liefert so etwa 120 g oder 37 pCt. Disulfid. Beim Erwärmen des krystallisirten Disulfids mit Jodmethyl im Rohr bildet sich neben einem brennbaren Gas Diäthylensulfidmethylsulfinjodid $C_5H_{11}S_2J$, Nadeln oder Würfel, bei etwa 100° sublimirend, leicht löslich in heissem Wasser, nicht in Alkohol oder Aether; und das Trijodid $C_5H_{11}S_2J_3$, glänzende rothe Blättchen, leicht löslich in heissem Alkohol, nicht in Wasser und Aether. Das Tribromid ist unbeständig, ein Trichlorid nicht darstellbar. Das Monojodid setzt sich mit Silbernitrat zu dem in Wasser leicht, in Alkohol weniger löslichen Nitrat $C_5H_{11}S_2 \cdot NO_3$ um, Schmp. 172° , welches sich mit 1 Molekül Silbernitrat zu einem Doppelsalz vereinigt. Das Sulfat $2(C_5H_{11}S_2)_2SO_4 + 7aq.$ ist zerfliesslich, leicht löslich auch in Alkohol; das Chlorid ist leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol, es vereinigt sich mit Platinchlorid in vier verschiedenen Verhältnissen. In der Kälte fällt $(C_5H_{11}S_2Cl)_2PtCl_4$, welches sich beim Erwärmen mit Wasser verändert. Das Goldsalz $C_5H_{11}S_2Cl \cdot AuCl_3$ ist amorph, das Quecksilbersalz $C_5H_{11}S_2Cl \cdot HgCl_2$ krystallinisch. Das Hydroxyd $C_5H_{11}S_2 \cdot OH$, durch Zersetzung des Chlorids mit Silberoxyd oder des Sulfats mit Baryt dargestellt, lässt sich nicht isoliren; seine Lösung reagirt alkalisch und fällt die schweren Metalle aus ihren Salzlösungen; beim Erwärmen mit Wasser scheidet es ein nur mit Wasser unzersetzt destillirbares Oel $C_{12}H_{24}S_3$ ab, während eine amorphe Substanz zurückbleibt. Dasselbe Oel entsteht bei der Behandlung der Salze mit Alkalien, während die Trimethylsulfinsalze von Alkalien nicht angegriffen werden.

Schotten.

Dehn's Reaction von Aethylsulfid auf Aethylenbromid von O. Masson (*Chem. Soc.* 1886, I, 249—254). Nach Dehn (*diese*

Berichte II, 479; VIII, 825) verläuft die Reaction beim Erhitzen der genannten Körper mit Wasser in geschlossenen Röhren in der Hauptsache nach der Gleichung $2\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} = (\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S}_2 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. Daneben entsteht aus Bromäthyl und Aethylensulfid etwas Triäthylsulfidbromid. Ferner sollen folgende beide Umsetzungen stattfinden: $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} = (\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SBr}_2$ und $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{S} = (\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{SBr}_2$. Diese letzteren beiden Umsetzungen finden nach den Versuchen des Verfassers aber nicht statt, sondern vielmehr



Schotten.

Ueber Melamverbindungen von P. Klason (*Journ. pr. Chem.* 33, 285—289). Aus dem nach Erhitzen von Rhodanammionium auf 260° als feste, schwach gelbe Masse zurückbleibenden rohen Melam (37 pCt. des Rhodanammons) zieht heisses Wasser unter Anderem rhodanwasserstoffsäures Melamin aus, welches Salz in dem rohen Melam präexistirt, nicht erst daraus entsteht. Aus der mit Soda versetzten und concentrirten Lösung krystallisirten von der freien Base 21 pCt., auf rohes Melamin berechnet. Der in Wasser unlösliche, mit kalter verdünnter Kalilauge behandelte Rückstand (28 pCt. des rohen Melams) ist ein Gemisch von Melam und Melem, Liebig's reines Melam. Wird dieses Gemisch mit grossen Mengen sehr verdünnter Salzsäure gekocht und das Filtrat mit Kalilauge übersättigt, so fällt fast reines Melam als farbloses Pulver. Mit concentrirten Säuren oder Alkalien gekocht zerfällt es ausschliesslich in Ammelin und Ammoniak; seine Constitution ist daher wahrscheinlich $(\text{NH}_2)_2\text{C}_3\text{N}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_2$. Melem, auch durch Erhitzen von Trithiocyanursäure dargestellt (*diese Berichte* XIX, Ref. 136), bleibt, wenn aus dem rohen Melam das reine Melam durch Kalilauge — 1 Theil Melam, 4 Theile Kalihydrat, 80 Theile Wasser 24 Stunden auf dem Wasserbad — in Form von Ammelin extrahirt ist, ebenfalls als farbloses Pulver von schwach basischen Eigenschaften zurück. Es zerfällt beim Kochen mit concentrirten Säuren oder Alkalien in Ammelid (siehe das folgende Referat) und Ammoniak; hat also wohl die Zusammensetzung: $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)\text{C}_3\text{N}_3 \cdot \text{NH}_2$. Dem Melem (*Jahresber.* 1850, 364 ff.) giebt der Verfasser die Formel $(\text{CN})_6(\text{NH})_3$; es zerfällt bei der Behandlung mit Alkalien in Cyamelsäure, $(\text{CN})_6\text{NH}(\text{OH})_1$ oder ein Anhydrid davon, und Ammoniak. Dem Melemwasserstoff (*Ann.* 95, 257) giebt der Verfasser den Namen Cyamelon und die Formel $(\text{C}_3\text{N}_3)_3(\text{NH})_3\text{N}$.

Schotten.

Ueber normale Melamine von P. Klason (*Journ. pr. Chem.* 33, 290—300). Das aus Cyanurchlorid (*diese Berichte* XVIII, Ref. 498) und das aus Melam dargestellte Melamin sind nach der krystallo-

graphischen und optischen Untersuchung identisch. Die Resultate stimmen übrigens nicht mit den Angaben Liebig's (*Ann.* 10, 18). Das normale Triäthylendiamin liefert, wie es der Verfasser (*diese Berichte* XVIII, Ref. 498) und A. W. Hofmann (*diese Berichte* XVIII, 2768) auch für das Trimethylmelamin fanden, zwei Platinsalze. Das platinreichere scheint durch Behandeln mit Wasser in das platinärmere überzugehen. Wie der Verfasser (siehe das vorige Referat) gezeigt hat, bestand Liebig's reines Melam aus Melam und Melem; Liebig's Ammelid ist daher ein Gemisch von Ammelin und Melanurensäure, für welche letztere der Verfasser den Namen Ammelid vorzieht. Ammelin entsteht beim Kochen von Melam mit Säuren und Alkalien, bei der Behandlung von Chloreyanurdiamid mit Alkalien oder durch Oxydation von Thioammelin mit Kaliumpermanganat, beim Kochen der Diamidocyanursäure- oder Diamidothiocyansäureäther mit Salzsäure. Ausser den bekannten Eigenschaften besitzt es die folgenden: Aus einer warmen Lösung fällt es in mikroskopischen, baumförmig zusammengewachsenen Nadeln. Es fällt aus warmer Sodalösung beim Erkalten nahezu vollständig aus; Ammelid oder Melanurensäure löst sich auch in heisser Sodalösung, fällt aber beim Erkalten nicht wieder aus. Die ammoniakalische Lösung des Ammelins bleibt beim Erkalten klar. Das salzsaure Ammelin $\text{HO}(\text{CN})_3(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$ krystallisirt in kleinen, in Wasser schwer löslichen Prismen. Normales Thioammelin, durch Behandlung von Chloreyanurdiamid mit concentrirter Kaliumsulfhydratlösung dargestellt, mit Essigsäure gefällt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt, bildet feine Nadeln, leicht löslich in Alkalien, Ammoniak und Mineralsäuren. Chlorhydrat $\text{HS}(\text{CN})_3(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$ und Sulfat krystallisiren in Prismen und sind ziemlich schwer löslich. Das Thioammelin löst sich erst in 310 Theilen siedenden Wassers; von Kaliumpermanganat wird es bei gewöhnlicher Temperatur zu Ammelin oxydirt. Das Thioammelin von Ponomarew (Beilstein, *Handb.* S. 705) hat der Verfasser nicht rein bekommen. Ammelin geht durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 160° theilweise in Ammelid (Melanurensäure) über. Das letztere entsteht ferner beim Kochen von Melem mit concentrirten Säuren oder Alkalien, durch gelindes Erhitzen der Aether der Amidocyanursäure und Amidodithiocyanursäure mit Salzsäure und bei der Oxydation von Thioammelid mit Permanganat. Ammelid, aus warmer Lösung niedergeschlagen, ist ein krystallinisches Pulver, das bei starker Vergrößerung aus prismatischen Krystallen zusammengesetzt erscheint. (Vergl. auch Striegler, *diese Berichte* XIX, Ref. 244). -- Von den Einwirkungsproducten des Ammoniaks auf Cyanursäure und Thio-cyanursäureäther sind einige schon von Hofmann (*diese Berichte* XVIII, 2755) beschrieben worden. Amidodithiocyanursäures Aethyl, löslich in Aether, fast unlöslich in alkoholischem Ammoniak, kry-

stallisirt in rhombischen Prismen, Schmp. 112°; es hat schwach basische Eigenschaften, wird von Säuren leicht in Ammelid verwandelt. Diamidothiocyanursäures Aethyl, unlöslich in Aether, krystallisirt aus Alkohol in Prismen oder Nadeln, Schmp. 165°; zerfällt beim Behandeln mit Säuren leicht in Ammelin und Aethylsulfhydrat. Amidothiocyanursäures Amyl krystallisirt undeutlich, schmilzt bei 82°; diamidothiocyanursäures Amyl krystallisirt ziemlich gut, schmilzt bei 178°.

Schotten.

Beiträge zur Kenntniss aromatischer Ketone von K. Elbs (*Journ. pr. Chem.* 33, 180—188). Die diese *Berichte* XVII, 2847) beschriebene Methode der Darstellung aromatischer Ketone aus Kohlenwasserstoffen und Säurechloriden unter Zusatz von Aluminiumchlorid giebt gute Resultate bei Benzol und seinen Homologen, weniger gute bei complicirteren aromatischen Kohlenwasserstoffen, wo sie mitunter ganz im Stiche lässt. Im Kern halogenirte Kohlenwasserstoffe reagieren schlecht, Nitrokörper gar nicht; im Molekül des Säurechlorids eingelagerte negative Atome oder Gruppen beeinträchtigen dagegen die Umsetzung gewöhnlich nicht. Die Umwandlung der Ketone in Kohlenwasserstoffe durch 3—6tägiges Kochen in langhalsigen Kolben gelingt in einzelnen Fällen leicht, in anderen gar nicht, ohne dass sich für dieses verschiedene Verhalten jetzt ein Grund angeben liesse. Wo sie durch blosses Kochen nicht gelingt, da sind auch wasserentziehende Mittel fruchtlos. (Vergl. auch diese *Berichte* XVIII, 1797.) Schotten

Notiz über ein Verfahren zur Synthese von Homologen des Anthrachinons von K. Elbs (*Journ. pr. Chem.* 33, 318—320). Die Aluminiumsalze der homologen *o*-Benzoylbenzoësäuren, nach der Methode von Friedel und Crafts aus Phtalsäureanhydrid, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aluminiumchlorid dargestellt, werden nach dem Vorgang von Behr und v. Dorp (diese *Berichte* VII, 578) unter Erwärmen in concentrirter, roher Schwefelsäure gelöst, die Lösung einige Minuten bei 100—110° erhalten und dann in überschüssige, verdünnte Natronlauge gegossen. Die in Form eines graugelben Pulvers ausgefallenen Anthrachinone werden durch Sublimation oder Umkrystallisiren gereinigt. Erhitzt man höher, als bis 110°, so entstehen die entsprechenden Anthrachinonsulfosäuren. *p*-Toluylo-benzoësäure liefert bei der angegebenen Behandlung β -Methylanthrachinon, Schmp. 175°. Die bisher noch unbekannte *m*-Xyloyl-*o*-benzoësäure liefert das α -*m*- β -Dimethylanthrachinon, Schmp. 162°, und zwar ganz rein, obwohl das als Material benutzte Aluminiumsalz mindestens zwei isomere Säuren enthält; denn die eine der drei möglichen Isomeren kann sich nicht zu einem Anthrachinon condensiren und die beiden anderen liefern das nämliche Anthrachinon. Die beiden iso-

meren *p*-Cymoyl-*o*-benzoësäuren liefern dasselbe α -Methyl- β -propyl-anthrachinon, welches aber noch nicht rein erhalten wurde.

Schotten.

Ueber Formaldehyd und dessen Condensation von O. Löw (*Journ. pr. Chem.* 33, 321—351). Eine 15—20procentige Formaldehydlösung wird leicht erhalten, wenn man Methylalkoholdampf mit Luft über glühendes Eisenoxyd oder oberflächlich oxydirten Kupferdraht saugt und die Producte in Wasser auffängt. Lässt man eine 3.5 bis 4procentige Formaldehydlösung mit soviel Kalkhydrat, dass die Flüssigkeit dadurch nahezu oder ganz gesättigt ist, 5—6 Tage stehen, so hat sich durch Condensation eine neue Zuckerart gebildet, die Formose. Aus der durch Oxalsäure neutralisirten, von oxalsaurem Kalk abfiltrirten und zum Syrup verdampften Flüssigkeit wird die Formose zusammen mit ameisensaurem Kalk durch Alkohol extrahirt. Nachdem der grösste Theil des Calciumformiat auskrystallisirt ist, wird der übrige Kalk durch Oxalsäure gefällt, das Filtrat im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur zum Syrup eingeengt und diesem die Ameisensäure durch Alkoholäther entzogen. Die gummiartige Formose, nach dem Trocknen bei 85—95° $C_6H_{12}O_6$, ist von intensiv süssem Geschmack, optisch inactiv, gährt nicht mit Bierhefe, reducirt Fehling'sche Lösung $\frac{2}{10}$ so stark, als Dextrose. Bei 120° giebt sie langsam, bei 150° leicht ein Molekül Wasser ab und geht dabei in eine intensiv bitter schmeckende Substanz über. Von Säuren und Alkalien wird sie leicht angegriffen. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure liefert sie u. a. Oxalsäure, aber keine Schleimsäure und wie es scheint, auch keine Zuckersäure. Mit nascirendem Wasserstoff liefert sie weder Dulcitol, noch Mannit, sondern syrupöse, schwer zu charakterisirende Körper. Die Verbindungen mit Salzbasen sind amorph. Unter der Einwirkung des Phenylhydrazins entsteht eine krystallisirte Verbindung $C_{18}H_{22}N_4O_3$, Schmp. 121—123°. Gegen Bierhefe verhält sich die Formose, wie schon gesagt, vollkommen indifferent, durch Spaltspitze jedoch kann eine langsame Gährung herbeigeführt werden. Eine mit Heuwasser versetzte, formosehaltige Nährlösung enthielt nach drei Wochen Bernsteinsäure und Milchsäure. Unter der Einwirkung von Schimmelpilzen wird eine Formoselösung schwach rechtsdrehend. Von Carius' Phenose ist die Formose bestimmt verschieden. Das zuerst von Butlerow durch Condensation von Formaldehyd mit Kalk dargestellte, von Tollens (*diese Berichte* XV, 1632, XVI, 919) ferner untersuchte Methylenitan erklärt der Verfasser für ein saccharinartiges Umwandlungsproduct der Formose. Durch den Nachweis, dass durch Condensation von Formaldehyd eine den Glycosen nahe stehende Zuckerart hervorgeht, hat die Assimilationstheorie Baeyer's (*diese Berichte* III, 63) eine weitere Stütze erhalten. Die Ueberlegungen, welche den Verfasser zu der Annahme

führen, dass der Formaldehyd auch bei der Bildung der Eiweisskörper betheilig ist, siehe im Original.

Schotten.

Ueber einige Derivate des Trichlor-*p*-amidophenols von F. Lampert (*Journ. pr. Chem.* 33, 371—393). Bei der Darstellung des Trichlor-*p*-amidophenols nach der Vorschrift von Schmitt und Andresen (*diese Berichte* XV, 82) entsteht in geringer Menge ein in Wasser unlösliches Gemisch von Trichlor- und Tetrachlorhydrochinon. Das Trichlor-*p*-amidophenol ist identisch mit dem von Hirsch (*diese Berichte* XIII, 1907) aus dem Chlorchinonimid gewonnenen. Das aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirende Trichlordiazophenol explodirt bei 137° unter heftiger Detonation; es liefert beim Eintragen in concentrirte wässrige Natriumsulfatlösung das krystallisirte Natriumsalz der Trichlordiazophenolsulfosäure. Bei der Behandlung mit Alkohol geht es in das schon von Hirsch beschriebene, bei 53—54° schmelzende, bei 252—253° siedende Trichlorphenol über. Rauchende Jodwasserstoffsäure verwandelt das Trichlordiazophenol in Trichlorjodphenol, Schmp. 79—80°. Dessen Aethyläther schmilzt bei 60—61°. Chlor verwandelt beide Körper in Pentachlorphenol. Phosphorpentachlorid führt das Trichlorphenol bei gewöhnlicher Temperatur unter Zutritt von Feuchtigkeit in Trichlorphenylphosphorsäureäther über, bei 200° im Rohr in Pentachlorbenzol, Schmp. 85—86°; salpetrige Säure verwandelt es in Trichlor-*p*-nitrophenol, Schmp. 146°, während das isomere Trichlorphenol bei der gleichen Behandlung (*diese Berichte* III, 646) in Dichlorchinon übergeht. Rauchende Salpetersäure verwandelt das Trichlorphenol in Trichlorechinon. Trichlornitrophenol schmilzt bei 68—69°. Das Trichlorphenol, eine bei 245—246° siedende Flüssigkeit, geht bei der Behandlung mit Ammoniak nicht in Trichloranilin über, sondern es wird Trichlorphenol regenerirt. Trichlorphenylacetat siedet bei 258—259°.

Schotten.

Ueber α - γ -Dimethylchinolin und die Synthese des Cincholidins und des γ -Phenylchinaldins von C. Beyer (*Journ. pr. Chem.* 33, 393—425). Zur Darstellung des Dimethylchinolins werden 12 Theile Paraldehyd und 20 Theile Aceton mit Salzsäuregas kalt gesättigt, das Gemisch nach 1 oder 2 Tagen zu einer Lösung von 20 Theilen Anilin in 40 Theilen concentrirter Salzsäure gegossen und mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Durch Destillation mit Wasserdampf aus saurer Lösung werden Condensationsproducte des Acetons entfernt, die Base wird nach Zusatz von Alkali destillirt und von Anilin dadurch befreit, dass das Basengemisch in Alkohol gelöst und mit einer gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt wird, so lange, als noch ein Niederschlag entsteht. Aus dem mit Alkohol gewaschenen Pikrat wird die Base durch Natronlauge

abgeschieden und nochmals mit Wasserdampf destillirt. Das Dimethylchinolin bildet sich in geringer Menge auch wenn Mesityloxyd und wenn reines Aceton mit salzsaurem Anilin im Rohr auf 200° erhitzt werden (*diese Berichte* XVIII, 3345 und Ref. 559). Die Base siedet bei $264\text{--}265^{\circ}$ (uncorr.), spec. Gewicht 1,0611 bei 15° ; das Platinsalz krystallisirt mit und ohne Wasser; das Pikrat schmilzt bei 190° ; das Bichromat bei 172° ; das Zinkdoppelsalz krystallisirt mit $1\frac{1}{2}$ Molekül Wasser. Das Jodmethylat, $C_{11}H_{11}N \cdot CH_3J$, ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich, schmilzt bei $225\text{--}226^{\circ}$; das Jodäthylat bei 214° . In Gegenwart von Alkalien an der Luft stehend werden beide in dem Cyanin ähnliche Verbindungen verwandelt. Das mit Hilfe von Chlorzink bei 200° hergestellte Phtalon, $C_{11}H_7N \cdot C_6H_4(CO)_2$, krystallisirt aus Alkohol in gelbrothen Nadeln, Schmp. $237\text{--}238^{\circ}$. Die durch Erwärmen mit dem dreifachen Gewichte rauchender Schwefelsäure auf 130° dargestellte Sulfo säure, $C_{11}H_{10}N \cdot SO_3H$, krystallisirt aus Wasser in rhombischen Tafeln oder flachen Nadeln; ihre Salze sind fast alle leicht löslich. Oxydimethylchinolin, durch Schmelzen der Sulfo säure mit Natron gewonnen, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, löslich in Alkalien und Säuren, krystallisirt, schmilzt bei 44° . Das Platinsalz hat 2 Moleküle Wasser. Bei der Oxydation des Dimethylchinolins mit Chromsäure und Schwefelsäure entsteht α -Methylchinolin- γ -carbonsäure, identisch mit der Aniluvitoninsäure von Böttiger und der aus Isatinsäure und Aceton von Pfitzinger (*diese Berichte* XIX, Ref. 69) erhaltenen Säure, welche alle bei der Destillation mit Kalk in α -Methylchinolin oder Chinaldin übergehen. Bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung scheint Pyridintetracarbonsäure zu entstehen. — Wie bei der Bildung des Dimethylchinolins aus Anilin, Acetaldehyd und Aceton eine vorangegangene Condensation der beiden letzteren zu Aethylidenaceton angenommen wird, so wird für die Bildung des Cincholepidins aus Anilin, Formaldehyd und Aceton eine Condensation der letzteren zu Methylidenaceton vorausgesetzt und für die Bildung des γ -Phenylchinaldins eine Condensation von Acetophenon und Acetaldehyd zu Aethylidenacetophenon. Diese Synthesen, wie auch die Synthese des Chinaldins und Chinolins, werden in ihrem ersten Stadium aufgefasst analog der Bildung von Diacetonamin aus Mesityloxyd und Ammoniak, bei welcher das Ammoniak nicht an das Carbonyl, sondern an eine doppelte Kohlenstoffbindung tritt. — Cincholepidin, identisch mit dem der Chinaalkaloide (*diese Berichte* XIII, 1639; XV, 731) wird dargestellt, indem gleiche Theile Methylal und Aceton mit Salzsäuregas gesättigt und mit einer Lösung von etwas mehr als 1 Theil Anilin und 2 Theilen Salzsäure mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmt werden. Die Reinigung geschieht

wie beim Dimethylchinolin, doch ist die Ausbeute an Cincholepidin viel schlechter. — Das aus Acetophenon, Acetaldehyd und Anilin dargestellte γ -Phenylchinaldin ist identisch mit dem von Königs und Geigy (*diese Berichte* XVIII, 2400) aus *o*-Amidobenzophenon und Aceton dargestellten.

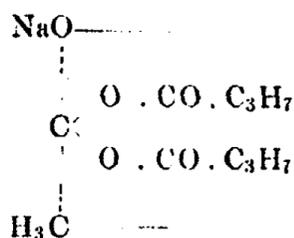
Schotten.

Ueber das ätherische Oel der Lindenblätter (*Citrus Limetta*) vorl. Mitth. von F. Watts (*Chem. Soc.* 1886, I, 316—317). Durch fractionirte Destillation wurden isolirt: 1) ein Kohlenwasserstoff (ein Citren?), Sdp. 176—177°, inactiv gegen polarisirtes Licht, Brechungsindex für rothes Licht bei 30° = 1.4611. Er verbindet sich mit Chlorwasserstoff zu einem krystallisirenden, bei 49—50° schmelzenden Hydrochlorid und giebt die Riban'sche Farbenreaction mit Eisenchlorid; 2) ein bei 220—230° siedendes Keton; wahrscheinlich Methylnonylketon, da es bei der Oxydation mit Chromsäure ausser Essigsäure Pelargonsäure liefert; 3) oberhalb 280° siedendes Colophen. Vielleicht ist in den niedrig siedenden Fractionen des Oels auch Terpinol enthalten.

Schotten.

Die Bildung von Säuren aus Aldehyden bei der Einwirkung von Anhydriden und Salzen und über die Bildung von Ketonen aus den Verbindungen von Anhydriden mit Salzen von W. H. Perkin (*Chem. Soc.* 1886, I, 318—328). Seine Ansicht, dass bei der Bildung der Zimmtsäure und ihrer Homologen aus Benzaldehyd, Säureanhydrid und Salz eine Condensation des Aldehyds mit dem Anhydrid, nicht mit dem Salz stattfindet, rechtfertigt der Verfasser weiter durch folgende Versuche: Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Isobuttersäureanhydrid und Natriumacetat auf 170° entsteht Kohlensäure und Butenylbenzol. Wäre zwischen dem Aldehyd und dem Salz Condensation eingetreten, so würde keine Kohlensäure, wohl aber Zimmtsäure entstanden sein. In demselben Sinn entsteht beim Erhitzen von Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumisobutylat nur sehr wenig Kohlensäure, dagegen viel Zimmtsäure. Dass Fittig bei letzterer Reaction keine Zimmtsäure erhielt (*diese Berichte* XVIII, Ref. 142), liegt daran, dass er die Temperatur nicht über 100° gehen liess, bei welcher Temperatur nach Fittig's eigenen Versuchen Zimmtsäure sich noch nicht bildet, wohl aber Phenyloxy-pivalinsäure. Für die Auffassung des Verfassers spricht, dass Fittig viel Phenyloxy-pivalinsäure erhielt, wenn er Isobuttersäureanhydrid und Natriumacetat, dagegen nur wenig, wenn er Essigsäureanhydrid und Natriumisobutyrat bei 100° auf Benzaldehyd wirken liess. — Wird Natriumacetat mit Essigsäureanhydrid resp. Buttersäureanhydrid in geschlossener Röhre auf eine 200° nicht übersteigende Temperatur erhitzt, so entsteht Kohlensäure, Natriumacetat und Aceton, resp. Kohlensäure,

Natriumbutyrat und Methylpropylketon. Verfasser nimmt an, dass bei der Einwirkung von Säureanhydrid auf Natriumacetat eine Verbindung entsteht, analog der aus Säureanhydrid und Benzaldehyd entstehenden, welche dann nach folgendem Schema zerfällt:



Schotten

Ueber einige Beziehungen zwischen Benzalmalonsäure und ihren Nitroderivaten von C. Stuart (*Chem. Soc.* 1886, I, 357—365). Die *o*-Nitrobenzalmalonsäure zerfällt bei einstündigem Kochen mit Wasser nur zu 30—31 pCt., die *m*-Nitrosäure zu 92—94 pCt., die *p*-Nitrosäure zu 95 pCt. und die Benzalmalonsäure zu 95—96.6 pCt. Die Zersetzung erfolgt zum bei weiten grössten Theil in Benzaldehyd und Malonsäure, zu einem kleinen Theil in Zimmtsäure und Kohlensäure (*diese Berichte* XVIII, Ref. 271). Benzalmalonsäure, *m*- und *p*-Nitrosäure verbinden sich mit Bromwasserstoff und mit Brom zu Additionsproducten, welche von Wasser und Alkohol zersetzt werden, während die entsprechenden Verbindungen der *o*-Nitrobenzalmalonsäure gegen Wasser und Alkohol beständig sind. Die Aethylester der drei Nitrosäuren liefern mit Bromwasserstoff Additionsproducte, die von Wasser nicht zersetzt werden und sich aus Alkohol und Schwefelkohlenstoff umkrystallisiren lassen (vergl. Müller, *diese Berichte* XV, 1454). An diese Versuchsergebnisse schliessen sich Speculationen über die Structur des Benzols, welche zu Gunsten von Kekulé's Sechseck ausfallen.

Schotten.

Ueber die Wirkung der Salpetersäure auf das Benzamid und seine alkylirten Derivate von P. van Romburgh (*Rec. trav. chim.* IV, 385—392). Benzodimethylamid liefert mit absoluter Salpetersäure Nitrobenzodimethylamid, kleine, weisse Krystalle, welche gegen 60° schmelzen; Benzodiäthylamid liefert Nitrobenzodiäthylamid, Benzomethylamid: Nitrobenzomethylamid, kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 170°, Benzoäthylamid ebenfalls eine Nitroverbindung, in welcher der Benzolkern angegriffen ist; Benzamid giebt Stickoxydul und Nitrobenzoesäure vom Schmelzpunkt 126° (vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 253).

F. Mylius.

Ueber eine saure Gährung der Glucose von Boutroux (*Compt. rend.* 102, 924—927). Wenn man den vom Verfasser auf mehreren Blüten und Früchten aufgefundenen Mikrocooccus oblongus

(27*)

mit Hefenwasser, Glucose und überschüssiger Kreide bei 35° zusammenbringt, so entstehen am Rande und dann auf der ganzen Oberfläche der Flüssigkeit Krystalle eines Kalksalzes. Aus Saccharose bildet sich dies Salz nicht; es entsteht ferner, wenn man das nämliche Ferment wirken lässt auf das Kalksalz der Zymogluconsäure (eine mit Gluconsäure isomere oder vielleicht identische Säure, welche der *M. oblongus* durch Oxydation der Glycose bildet). Die aus dem neuen Kalksalz nach Ueberführung ins Cadmiumsalz, Füllen mit Schwefelwasserstoff u. s. w. isolirte Säure stellt im Vacuum verdunstet einen fast farblosen, leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether löslichen Syrup dar, welcher deutlich sauer reagirt, durch die geringste Erwärmung sowie durch den geringsten Alkaliüberschuss braun und durch Ammoniak schwarz wird und Silber- und Fehling'sche Lösung reducirt. Das Kalksalz $(C_6H_{11}CaO_8)_2 \cdot H_2O$ bildet rhomboëderähnliche Krystalle und löst sich zu 0.079 pCt. bei 15°; die Lösung dreht links. Die mikroskopischen Krystalle des Strontiumsalzes lösen sich zu 0.35 pCt. bei 15°. Das Cadmiumsalz $C_6H_{11}CdO_8$ tritt in glänzenden, rhomboëderähnlichen Krystallen auf und ist zu 1.51 g in 100 ccm Lösung enthalten. Die neue Säure wird vom Verfasser Oxygluconsäure $C_6H_{12}O_8$ genannt; sie ist isomer, aber nicht identisch mit Maumené's Hexepinsäure (vergl. *diese Berichte* XV, 2244).

Gabriel.

Bemerkungen zu der Abhandlung von Schüpphaus: Ueber die Einwirkung von Chlor auf siedendes Benzol von J. Meunier (*Bull. soc. chim.* XLV, 290). Gegenüber den Mittheilungen von Schüpphaus (*diese Berichte* XVII, 2256), dass das zweite Benzolhexachlorid doppelbrechende Krystalle bilde, beharrt der Verfasser auf seiner früheren Angabe (*diese Berichte* XVII, Ref. 136), dass dieselben isotrop seien. Der von Schüpphaus geäußerten Vermuthung, dass der Verbindung die Formel $C_{12}H_{10}Cl_{12}$ zukomme, hält er entgegen, dass dieselbe mit alkoholischer Kalilauge in Trichlorbenzol übergeführt werde.

Schertel.

Ueber einige aromatische Cyanate und Carbamate von L. Snape (*Chem. Soc.* 1886, I, 254—260). Phenylecyanat polymerisirt sich leicht zu Diphenyldicyanat, wenn es mit Pyridin zum Kochen erhitzt wird. Diphenylen-diisocyanat $(C_6H_4NCO)_2$ destillirt, wenn salzsaures Benzidin, in einem Strom von Phosgen zunächst auf etwa 240°, dann auf 310° erhitzt wird, und erstarrt zu langen, glänzenden Nadeln, unlöslich in Wasser und Salzsäure, Schmelzpunkt bei etwa 120°. Es vereinigt sich in der Wärme mit Alkohol zu dem bei ca. 226° schmelzenden Diphenylenurethan $(C_6H_4NHCO_2C_2H_5)_2$, welches sich auch aus Benzidin und Chlorkohlensäureäther darstellen lässt. Mit zwei Molekülen Phenol vereinigt sich das Diphenylen-

dicyanat bei etwa 140° zu Diphenyldiphenylendicarbammat ($C_6H_4NHCO_2C_6H_5$)₂. Dasselbe ist wenig löslich in Alkohol, Aether, Benzol und lässt sich am besten aus Eisessig umkrystallisiren. *m*-Toluylendiisocyanat (*diese Berichte* VII, 1263 und VIII, 291) entsteht beim Erhitzen von salzsaurem *m*-Toluyldiamin in einem Strom von Phosgen. Es verbindet sich mit Phenol zu Diphenyltoluylendicarbammat $C_7H_6(NHCO_2C_6H_5)_2$. *o*-Toluyldiamin liefert beim Erhitzen mit Phosgen kein Diisocyanat, jedoch kann das entsprechende Urethan mittelst Chlorkohlensäureesters dargestellt werden. *o*-Phenylendiurethan, ebenso dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, Schmelzpunkt 88° . Beim Erhitzen von Phenylhydrazin in Phosgengas sublimirt die Verbindung von Phenylecyanat mit Chlorwasserstoff. (Vergl. *diese Berichte* XVIII, 2428 u. 2604.) Schotten.

Zur Kenntniss thiophenhaltigen Benzols von C. Willgerodt (*Journ. pr. Chem.* 33, 479—483). Benzol, in welchem ein Gehalt an Thiophen durch die Baeyer'sche Indopheninreaction angezeigt wird, entwickelt bei der Behandlung mit Chlor oder Brom Chlorwasserstoff resp. Bromwasserstoff. Das nachher durch Natronlauge von den Halogenen befreite Benzol giebt die Baeyer'sche Reaction nicht mehr.

Schotten.

Ein scheinbar neuer Kohlenwasserstoff im Japanischen Petroleum von E. Divers und T. Nakamura (*Chem. Soc.* 1885, I, 924—926). Der in den letzten Fractionen des Petroleums in Sagara in Japan aufgefundene Kohlenwasserstoff krystallisirt aus einer Lösung in Benzol oder Eisessig. Er ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur sehr wenig löslich, schmilzt bei 280 — 285° und lässt sich im Vacuum sublimiren. Die Analysen führten zu der Formel $(C_4H_3)_x$. Die Reactionen lassen es noch zweifelhaft, ob er nicht mit einem der bereits bekannten, aus dem Petroleum gewonnenen Kohlenwasserstoffe identisch ist.

Schotten.

Untersuchungen der Gerbsäuren der Cortex adstringens Brasiliensis und Siliqua Bablah von V. Wilbuszewicz (*Pharm. Ztschr. f. Russl.* 25, 1—6, 17—23, 33—39). Die Analyse der aus der Cortex adstringens Brasiliensis gewonnenen Gerbsäuren, sowie diejenigen der entsprechenden Bleisalze führten für die eine (schwer lösliche) Gerbsäure zu der Formel $C_{20}H_{22}O_8$, für eine zweite Säure zur Zusammensetzung $C_{20}H_{24}O_7$. Der Wirkungsworth der Gerbsäuren gegen Kaliumpermanganat (nach der Methode von Loewenthal) betrug: $1\text{ g KMnO}_4 = 1.305\text{ g Gerbsäure}$. Beim Schmelzen der Gerbsäuren mit Kalihydrat wurde Protocatechusäure, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Ellagsäure und Gallussäure erhalten. — Siliqua Bablah, die Frucht von Acacia Bambolah und verwandter

Acacienarten, enthielt nach der Loewenthal'schen Methode untersucht 12.12 pCt. Gerbsäure. Das aus der Siliqua Bablah dargestellte Phlobaphen war leichter in Wasser löslich, als das aus der Cortex adstring. Bras. Die fünf analysirten Gerbsäuren besitzen wahrscheinlich die Zusammensetzungen: $C_{20}H_{19}O_{10}$ (gefällte Gerbsäure), $C_{20}H_{20}O_{10}$ (ungelöste Gerbsäure), $C_{21}H_{18}O_{10}$ (schwerlösliche Gerbsäure), $C_{21}H_{19}O_{10}$ (gefällte Gerbsäure), $C_{22}H_{19}O_{10}$ (schwerlösliche Gerbsäure). Bezüglich der Darstellung dieser Gerbsäuren muss auf das Original verwiesen werden. — 1 g $KMnO_4$ entsprach 1.271 g der Gerbsäuren. Bei der Zersetzung der Gerbsäuren durch schmelzendes Kali konnte nur Protocatechusäure nachgewiesen werden; die Spaltungsversuche mit verdünnter Schwefelsäure ergaben ähnliche Resultate wie bei Cort. adst. Bras., nur dass die Ellagsäurereaction intensiver auskam und Gallussäure in grösserer Menge auftrat.

Proskauer.

Ueber die Einwirkung von Zimmtaldehyd und Salicylaldehyd auf Malonsäure von C. Stuart (*Chem. Soc.* 1886, I, 365—367). Phenylbutindicarbonsäure, $C_6H_5(CH_2)_3C(CO_2H)_2$, erscheint in gelben Nadeln, wenn ein Gemisch gleicher Theile Zimmtaldehyd und Malonsäure mit seinem halben Gewicht Eisessig sechs Stunden auf 100° erhitzt wird und das krystallisirte Reactionsproduct successive mit Eisessig, Wasser und Chloroform ausgewaschen wird. Sie schmilzt bei 208° und zerfällt dabei in Kohlensäure und Cinnamylacrylsäure (*diese Berichte* VIII, 1599); mit Wasser lässt sie sich ohne Zersetzung kochen. — Salicylaldehyd liefert bei der gleichen Behandlung die aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirende, bei 187° schmelzende

Cumarincarbonsäure, C_6H_4 $\begin{array}{c} \text{O} \text{---} \text{CO} \\ | \\ \text{CH} \text{---} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ Sie zerfällt bei

etwa 290° in Kohlensäure und Cumarin. Beim Erhitzen mit Natriumäthylat (*diese Berichte* XVIII, Ref. 28) liefert sie keine zweibasische, der Cumarsäure correspondirende Säure.

Schotten.

Amidodiphenylsulfosäure und Azofarbstoffe des Diphenyls von Th. Carnelley und J. Schleselman (*Chem. Soc.* 1886, I, 380—383). *p*-Amidodiphenylsulfosäure, wahrscheinlich 1.4; 1.4, entsteht bei halbstündigem Erhitzen von *p*-Amidodiphenyl mit dem vierfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure auf 130° . Sie ist vollkommen unlöslich in Wasser. Das Natriumsalz krystallisirt mit 2 aq., das Baryumsalz mit 4 aq. in Nadeln, beide schwer löslich in Wasser. Die *p*-Diazodiphenylsulfosäure vereinigt sich mit Phenol, Resorcin, Hydrochinon, α - und β -Naphtol in Gegenwart von Soda zu den, mit Ausnahme der Hydrochinonverbindung, in Wasser schwer löslichen Natriumsalzen der respectiven Phenol-*p*-diazodiphenylsulfosäuren. Die

Verbindung des Phenols ist ein gelber, die des Resorcins ein orange, die des Hydrochinons ein gelber, die des α -Naphthols ein braunrother und die des β -Naphthols ein rother Farbstoff. Die Farben färben Wolle und Seide echt und werden von heissem Wasser und, mit Ausnahme des Phenolfarbstoffs, von heisser concentrirter Seifenlösung nicht angegriffen.

Schotten.

Noten über Chininsulfat von O. Hesse (*Pharm. Journ.* III, 818—819). Hesse vertheidigt gegen R. E. Davies seine Ansicht, dass Chininsulfat durch Umkrystallisiren aus Wasser vom Cinchonidinsulfat befreit werden kann; es kommt dabei zur Sprache, dass das Rotationsvermögen des Chininsulfats noch nicht festgestellt ist; aus diesem Grunde ist Hesse davon zurückgekommen, den Cinchonidengehalt des käuflichen Chininsulfats auf optischem Wege zu ermitteln. Die Ansicht von Koppeschaar (*diese Berichte* XVIII, 282 Ref.), dass Chininsulfat mit Cinchonidinsulfat ein Doppelsalz bilde, wird bestritten.

F. Mylius.

Die Gegenwart von Cinchonidin im Chininsulfat des Handels von A. J. Cowley (*Pharm. Journ.* III, 797). Bezugnehmend auf eine Mittheilung von de Vry, nach welcher alles Chininsulfat des Handels mehr als 5 pCt. Cinchonidinsulfat enthält, macht der Verfasser die Analyse von 40 verschiedenen Proben von Chininsulfat bekannt, in welchen der Cinchonidengehalt von 0 bis 14 pCt. schwankt; der Verfasser ist der Ansicht, dass die besten Chininsorten so gut wie gar kein Cinchonidin enthalten, und dass die Angabe von de Vry zu weitgehend sei.

F. Mylius.

Vorkommen von Andromedotoxin in verschiedenen Ericaceen von P. C. Plugge (*Arch. Pharm.* [3], 23, 905—917). Verfasser hat seine Untersuchungen über das Andromedotoxin (*diese Berichte* XVI, Ref. 429, 798) fortgesetzt und auf die Ericaceen erstreckt. Er kommt zu dem Schlusse, dass dieses farb-, geruchlose und gut krystallisirende Gift, welches durch chemische und physiologische Wirkung wohl charakterisirt ist, in grösserer oder kleinerer Quantität sich vorfindet: 1) in den Blättern und dem Holze der *Andromeda Japonica* Thumb., 2) den Blättern und jungen Zweigen der *Andromeda polifolia* L., 3) den Blättern und Blumen von *Catesbaei*, 4) den Blättern und jungen Zweigen der *Calyculata* L. und 5) der *Andromeda polifolia angustifolia*, 6) den Blättern und Blumen von *Azalea indica* L. und 7) des *Rhododendron maximum* L.

Proskauer.

Beiträge zur Kenntniss der Alkaloide des Aconitum Napellus von Alexander Jürgens (*Pharm. Ztschr. f. Russl.* 24, 721 bis 725, 745—752, 762—769, 778—785, 794—800). Die sehr um-

fangreiche Arbeit, welche mit einem ausführlichen Literaturnachweis über das Aconitin beginnt, umfasst zunächst eine vom Verfasser ausgearbeitete Darstellungsmethode des Alkaloids. Aus den bei den Elementaranalysen und dem Golddoppelchlorid erhaltenen Werthen lässt sich die Formel des Aconitins am besten mit $C_{33}H_{47}NO_{12}$ (Molekulargewicht 649) aufstellen. Verfasser analysirte das bromwasserstoffsäure Aconitin, das Chlorhydrat desselben, das Jodid und das Nitrat. Die Schwerlöslichkeit des Aconitins in verdünnter Salpetersäure wird durch die Bildung eines Salzes von der Formel $2C_{33}H_{47}NO_{12} \cdot 3HNO_3$ bedingt, in welchem 1 Molekül Salpetersäure lose an die Base gebunden sein muss, so dass sie durch Natronlauge weggenommen werden kann, ohne dass das freiwerdende Alkaloid durch Rosolsäure angezeigt wird. — Durch Versetzen einer ätherischen Aconitinlösung mit einer eben solchen Lösung von Jod wurde eine in röthlichgelben Säulen des monoklinen Systems krystallisirende Jodverbindung erhalten, welche die Formel $C_{33}H_{47}NO_{12}J_2$ besitzt; die leichte Abgabe des einen Jodatoms macht die Gruppierung $C_{33}H_{46}JNO_{12} \cdot HJ$ wahrscheinlich. In ähnlicher Weise wurde ein Bromid dargestellt, welches amorph und von gelblicher Farbe war, wenn ein lösliches Aconitinsalz mit Bromwasser gefällt wurde, dagegen krystallinisch, wenn ätherische Lösungen verwendet worden waren. Auch dem Bromid ist die analoge Formel des Jodids, nämlich $C_{33}H_{46}BrNO_{12} \cdot HBr$ zu geben. — Das Aconitin krystallisirt wasserfrei; die Schmelzpunktsbestimmungen variirten etwas unter einander, als Mittel wurde 179° (corr.) gefunden. 1 g der krystallisirten Base brauchte zu ihrer Lösung (bei $22-24^{\circ}C.$) 63.90 g absoluten Aether (0.7945), 23.78 g Alkohol von 90 pCt. Tr, 2806 g Petroleumäther (0.670), 5.50 g Benzol und 726.4 g Wasser. Chloroform löst das Aconitin ebenso leicht oder leichter als Benzol, Methylalkohol leichter als 90 procentiger Alkohol. Aus der Wasserlösung hinterblieb das Aconitin amorph. — Die spezifische Drehung für das wasserfreie Chlorhydrat wurde $(\alpha)_D = -35.89^{\circ}$ gefunden, für das darin enthaltene Alkaloid -37.91° berechnet. Farbenreactionen mit Phosphorsäure, Schwefelsäure und Zucker, Phosphormolybdänsäure und Ammoniak kommen dem reinen Aconitin nicht zu; sie werden bei dem Handelsaconitin bedingt durch die Gegenwart eines braunschwarzen harzähnlichen Körpers, welcher die Reindarstellung des Alkaloids erschwert. Die Erkennung der reinen Base gelingt auf mikrochemischem Wege, wenn man einerseits von der leichten Krystallisirbarkeit des jodwasserstoffsäuren Salzes und dessen Schwerlöslichkeit in Wasser bei Gegenwart von Jodkalium Nutzen zieht, andererseits das in Bezug auf Farbenveränderung negative Verhalten zu oxydirenden und reducirenden Agentien im Auge behält. Man verfährt zum Nachweis in der Weise, dass man das Aconitin in einem

Urschälchen in einem Tropfen essigsäurehaltigen Wassers löst und mit einigen Körnchen Jodkalium versetzt. Hatte man etwa $\frac{1}{2}$ mg der Base genommen, so bemerkt man krystallinische Ausscheidungen, welche unter dem Mikroskop als plattenförmige Krystallaggregate von der charakteristischen Form des Jodids erscheinen. Von den amorphen Aconitbasen konnten zwei isolirt werden, welche sich von einander wesentlich durch ihr Verhalten zu Lösungsmitteln unterscheiden. Die eine Base ist in Aether löslich, schmilzt schon unter 100° , bräunt sich dabei und spaltet sich beim Behandeln mit alkoholischer Natroudlauge in Benzoësäure und einen aconinartigen Körper. Die Base enthält 67.74 pCt. Kohlenstoff und 8.4 pCt. Wasserstoff. Die zweite in Aether schwer bzw. unlösliche, aber in Chloroform lösliche Base konnte rein nicht erhalten werden, dieselbe scheint Aconin zu sein.

Proskauer.

Physiologische Chemie.

Ueber abnorme Abscheidung stickstoffhaltiger Stoffe aus Hefen und Schimmelpilzen von U. Gayon und E. Duborg (*Compt. rend.* 102, 978—980). Wird Bierhefe in Wasser vertheilt und filtrirt, so enthält das Filtrat nur einige Procent stickstoffhaltiger, durch Wärme nicht coagulirbarer Hefebestandtheile, welche durch viel Alkohol ausfallen (Invertin oder Sucrase). Benutzt man statt Wassers concentrirte Salzlösungen, so gehen, je nach dem Salz, nichtcoagulirbare (n) oder völlig coagulirbare (c) Albuminstoffe in Lösung (I.); bei wiederholter Behandlung mit Salzlösungen giebt die Hefe noch beträchtliche Mengen von Albuminstoffen ab; die unter II. gegebenen Zahlen bedeuten die in 24 Stunden aufgenommene Quantität Albumin (auf 100 Theile Stickstoffkörper der Hefe bezogen):

	I.		II.	
	c	n	c	n
Natriumphosphat	8.8	12.6	14.3	20.9
Kaliumacetat	16.5	12.6	5.5	23.1
Kaliumoxalat (neutr.)	17.6	12.1	9.3	25.3
Calciumchlorid	0.0	24.7	0.0	24.2
Kaliumjodid	0.0	18.7	0.0	36.8
Brechweinstein	0.0	14.3	0.0	12.1
Natriumsulfat	0.0	7.7	17.6	14.3
Magnesiumsulfat	0.0	8.2	19.8	21.4
Kaliumtartrat (neutr.)	0.0	9.1	34.1	28.0

Lösliche Körper wirken meist wie die genannten Salze. Wird Hefe zuvor mit Methyl-, Aethyl-, Isopropyl-, Octylalkohol, Glycerol oder Glycerin behandelt, so giebt sie an Wasser coagulirbares Eiweiss ab, dagegen nichtcoagulirbares, wenn sie mit Normalpropyl-, Butyl- oder Isobutylalkohol behandelt war. Die Menge der abgegebenen Stickstoffkörper hängt von vielen Umständen, z. B. dem Alter und der Natur der Hefe n. s. w., ab. Die Hefe, welche ihre Stickstoffkörper theilweise verloren hat, ist in Aussehen und Dimensionen verändert, ist entweder abgestorben oder sie bleibt lebensfähig. Nach beträchtlicher Entziehung der Stickstoffkörper durch Salzlösungen zeigt sich eine gesteigerte Fähigkeit, lösliches Ferment zu bilden, z. B. wurde Zucker stärker invertirt durch die Waschwässer einer zuvor mit Kaliumtartrat behandelten, als einer lediglich mit Wasser behandelten Hefe. Alle untersuchten, invertirenden Hefearten verlieren an Salzlösungen viel Albumin und Sucrase, während die nichtinvertirenden an Salzlösung nicht merklich mehr Stickstoffkörper abgeben als an Wasser; in analoger Weise unterscheiden sich die invertirenden Pilze (z. B. *Penicillium glaucum* und *Sterigmatoecystis nigra*) von den Mucorarten.

Gabriel.

Ueber die Veränderungen verschiedener Quecksilberverbindungen im thierischen Organismus von R. Fleischer (*Deutsche med. Wochenschr.* No. 36, 1885, S. 1). Verfasser hat auf Anregung von Prof. Sattler versucht, die Frage, ob Calomel durch verdünnte Chlornatriumlösung zu Sublimat umgewandelt werden könne, endgültig zu lösen. Die Versuche lassen keinen Zweifel, dass auch bei Ausschluss atmosphärischer Luft und durch geringe Mengen von Chlornatriumlösung eine Zersetzung des Calomels in Sublimat und Quecksilber stattfindet, eine Umsetzung, die, wie experimentell festgestellt wurde, reines Wasser nicht hervorruft. Die Umwandlung geht nur langsam vor sich und es bilden sich nur sehr geringe Mengen Sublimat, was mit der Erfahrung übereinstimmt, dass die physiologische Wirkung des Calomel eine sehr allmähliche, milde und constante ist. Auch Salzsäure zersetzt Calomel in etwas grösserer Concentration (0.4 pCt.) schon bemerklich, dagegen kaum in geringeren Concentrationen, z. B. bildet 0.25 procentige Salzsäure nur ganz minimale Mengen von Sublimat. Die Sublimatbildung wurde durch höhere Temperatur begünstigt. — Dasselbe Thema hat Fürbringer (*Zeitschr. für klin. Medic.*, Berlin 1884, VIII, H. 6) bearbeitet, im Allgemeinen mit gleichem Resultat, nur fand er, dass auch schon beim Trocknen feuchten Calomels an der Luft ohne Anwesenheit von Chlornatrium etwas Sublimat entsteht. — Analog dem Calomel verhält sich auch das Quecksilberjodür, das bei Gegenwart von Jodkaliumlösungen sich in Quecksilber und Jodid zersetzt, indem sich dabei das lösliche Doppel-

salz, Quecksilberjodidkalium, bildet. — Quecksilberoxyd bildet mit Chlornatrium Sublimat und Natronlauge, wodurch sich auch die Wirkungen dieses Quecksilberpräparats im Organismus genügend erklären.

Will.

Bacteriologische Untersuchung vom biologischen Gesichtspunkte aus von E. Klein (*Chem. Soc.* 1886, I, 197—205). Verfasser weist auf die Nothwendigkeit der Reincultur beim Studium der durch Mikroorganismen hervorgerufenen chemischen Umsetzungen hin und giebt einen Ueberblick über die Methoden der Herstellung von Reinculturen.

Schotten.

Das Chlorophyll und die Reduction der Kohlensäure durch die Pflanzen von C. Timiriaseff (*Compt. rend.* 102, 686—689). Wird eine alkoholische Chlorophylllösung mit Zink und Essigsäure behandelt, so entsteht eine strohgelbe, in concentrirterem Zustande bei Tageslicht röthlichbraune, bei Lampenlicht rubinrothe Lösung, welche an der Luft unter Rückbildung von Chlorophyll grün wird. Verfasser nennt das vorliegende, reducirte Chlorophyll Protophyllin; selbiges ist ein starkes Reductionsmittel. Wird seine Lösung in kohlenensäuregefüllten, zugeschmolzenen Röhren dem Lichte ausgesetzt, so bildet sich Chlorophyll: im Dunklen findet dieser Uebergang nicht statt, ebenso wenig in wasserstoffgefüllten Röhren; oxydirt sich nun Protophyllin in der That auf Kosten der Kohlensäure? — Spectralbeobachtungen zufolge scheint es, als ob sich Protophyllin im frischen Extract aus Blättern vorfindet und verschwindet, wenn sich das Chlorophyll durch langsame Oxydation verändert. — Treibt man die Reduction der Chlorophylllösung (s. o.) weiter, so erhält man zunächst eine neue, durch ihr Spectrum charakterisirte Substanz, zuletzt wird die Lösung farblos und der Farbstoff zerstört; eine Rückbildung von Chlorophyll durch Reoxydation gelingt nur, wenn man die Reaction bis zur Entstehung des ersten Reductionsproductes gehen lässt.

Gatzei.

Ueber einen neuen, schwefel- und phosphorhaltigen Bestandtheil der Leber von E. Drechsel (*Journ. pr. Chem.* 33, 425—432). Der neue Körper, das Jecorin, wird der fein zerhackten Leber durch wiederholte Behandlung mit kaltem, absolutem Alkohol entzogen. Nach Abdunsten des Alkohols ist das Jecorin in Alkohol nicht wieder löslich, wohl aber in Aether, aus welcher Lösung es durch Alkohol gefällt wird. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation bildet es eine poröse, doch sehr feste Masse von erdigem Aussehen; es ist sehr hygroskopisch, quillt mit Wasser zunächst zu einer schleimigen Masse auf und löst sich dann, wahrscheinlich aber nicht ohne Veränderung. In trockenem Aether ist es unlöslich, leicht löslich aber in wasserhaltigem. Die wässrige Lösung reducirt Silber-

und Fehling'sche Lösung. Heisse Kalilauge zersetzt das Jecorin unter Entwicklung alkalisch reagirender Dämpfe und Abspaltung von Schwefelwasserstoff und Stearinsäure; heisse Salzsäure spaltet ebenfalls Stearinsäure ab. Ob das Jecorin, dessen Zusammensetzung nach dem Trocknen über Schwefelsäure = $C_{105}H_{185}N_3SP_3Na_3O_{46}$ ermittelt wurde, ein chemisches Individuum oder ein Gemenge ist, sollen weitere Versuche lehren. Jedenfalls enthält es weder Traubenzucker noch Glycogen beigemengt und enthält die Stearinsäure nicht als stearinsaures Natron.

Schotten.

Neue Untersuchungen über die Gifte oder Medicamento, welche Hämoglobin in Methämoglobin verwandeln von Georges Hayem (*Compt. rend.* 102, 698—700). Verfasser theilt die sehr zahlreichen Stoffe, welche Hämoglobin in Methämoglobin verwandeln, in 2 Klassen, von denen die eine nicht, die andere mehr oder minder die Blutkörperchen selber angreift. Hieraus und aus früheren Versuchen des Verfassers (*Compt. rend.* 3. März 1884) lässt sich folgern, dass nach Anwendung von Körpern der ersten Klasse (Kairin, Amylnitrit) das Methämoglobin schnell wieder in Hämoglobin u. s. w. übergeht, während nach Anwendung von Substanzen der zweiten Klasse (z. B. Pyrogallussäure, Natriumnitrit) das Methämoglobin nicht wieder zu Hämoglobin wird, sondern bestehen bleibt und schliesslich dieselben Oxydationsproducte wie das Hämoglobin liefert, besonders Urobilin, welches im Harn erscheint.

Gabriel.

Untersuchungen über das Gerinnen des Eiweisses von Eugen Varenne (*Bull. soc. chim.* 45, 427). Bei diesen Versuchen wurden zu einer Lösung von Hühnereiweiss (700—800 ccm Wasser auf das Eiweiss eines Eies) wachsende Mengen verschiedener Salze zugesetzt. Durch zunehmende Mengen Chlornatrium wird die erste, gewöhnlich bei 60° eintretende und durch Trübung gekennzeichnete Coagulation verzögert, so dass sie bei einem Zusatz von 60 g NaCl und mehr zu 1000 ccm Albuminlösung erst bei 78° auftritt. Die zweite, in Flocken auftretende, Gerinnung findet bei Zusatz von 20 g Chlornatrium erst bei 87° statt, mehr Chlornatrium erniedrigt die Gerinnungstemperatur. Magnesiumsulfat in geringer Quantität beschleunigt den Eintritt der ersten Phase der Gerinnung und verzögert dieselbe bei vermehrtem Zusatz; Cadmiumsulfat, Uranacetat, Kupfervitriol und Harnstoffnitrat in sehr geringen Mengen zugesetzt, — 0.05 bezw. 0.10, 0.09 und 0.03 g auf 1000 ccm Albuminlösung — rufen die erste Gerinnung bereits in der Kälte hervor und erniedrigen beträchtlich die Temperatur der flockigen Ausscheidung. Beschleunigend in geringem Grade wirken ferner Baryumsalze, molybdänsaures Ammon und Brechweinstein, verzögernd Natriumthiosulfat, Jodkalium und Natriumborat; 0.5 g arsensaures Natrium und 0.1 g Quecksilberjodid

in Jodkalium gelöst, lassen kein Gerinnen mehr zu, ebenso wenig 0.001 g Eisenvitriol, während Manganvitriol selbst bei 2.00 g nur von schwach verzögernder Wirkung ist. Ohne jeden Einfluss scheint chlor-saures Natrium zu sein.

Schertel.

Einwirkung des Lichtes auf Schützenberger's Reagens von Victor Jodin (*Compt. rend.* 102, 767—768). Die Folgerung Regnard's (*diese Berichte* XIX, Ref. 31; s. n. 149), dass isolirtes Chlorophyll im Lichte aus Kohlensäure Sauerstoff freimache, weil es Coupier's Blau, welches durch Hyposulfit entfärbt ist (Schützenberger's Reagens), bläue, wird hinfällig, da dies Reagens allein durch Wirkung des Lichtes sich blau färbt.

Gabriel.

Ueber die Ausscheidung des Kohlenoxyds nach unvollkommener Vergiftung von N. Gréhant (*Compt. rend.* 102, 825 bis 827). Nach Versuchen des Verfassers wird nach unvollkommener Vergiftung das Kohlenoxyd nicht zum kleinen Theil, wie Kreis annimmt (*diese Berichte* XIV, 382), sondern vollständig unverbraunt wieder ausgeathmet.

Gabriel.

Untersuchungen über die therapeutischen Wirkungen des Urethans von A. Mairet und Combemale (*Compt. rend.* 102, 827 bis 829). Die Versuche der Verfasser an Geisteskranken ergeben, dass Urethan in den Fällen, in welchen das Gehirn organisch verändert ist, keine schlafbringende Wirkung übt, dass es dagegen in Fällen einer nur functionellen Geistesstörung hypnotisch wirken kann. Letzterenfalls liegt die wirksame Dosis zwischen 2—5 g; die Wirkung tritt im Allgemeinen schnell ein, hört indess nach 3—7 Tagen ständigen Gebrauchs auf; man muss alsdann die Gaben einige Tage aussetzen.

Gabriel.

Ueber einen basischen Bestandtheil des Pilocarpins in den Jaborandiblättern von Erich Harnack (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1885, 417—419). Verfasser unterwarf das von E. Merck aus Jaborandiblättern dargestellte dritte Alkaloïd, welches syrupös ist, aber ein gut krystallisirendes Nitrat liefert, einer genauen Untersuchung. Die wässerigen Lösungen dieser Base ($C_{10}H_{14}N_2O_2$), welche er vorläufig als »Pilocarpidin« bezeichnet, werden durch Goldchlorid nicht gefällt, die des Pilocarpin dagegen leicht. Beide verwandeln sich leicht in eine amorphe, wie das Jaborin (Harnack und Meyer, *diese Berichte* XIII, 1997), atropinartig wirkende Base (wahrscheinlich $C_{10}H_{12}N_2O_3$), welche Verfasser als »Jaboridin« bezeichnet. Sie scheint identisch mit dem von Parodi¹⁾ aus Piper Jaborandi gewonnenen Jaborandin²⁾ und mit dem von

¹⁾ Rivista farmaceutica 1875, 3.

Chastaing ¹⁾ aus Pilocarpin mittelst rauchender Salpetersäure erhaltenen Oxydationsproduct. Das Pilocarpin ($C_{11}H_{16}N_2O_2$) hat die Formel eines methylylirten Pilocarpidin, die des Pilocarpidin unterscheidet sich von der des Nicotin nur durch einen Mehrgehalt von 2 Atomen Sauerstoff. — Pilocarpidin wirkt physiologisch in derselben Weise wie Pilocarpin.

Herter.

Ueber die Folgen der Exstirpation der Schilddrüse von P. Albertoni und G. Fizzoni (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1875, 419—420). Nach Exstirpation der Schilddrüse, welche bekanntlich bei Kaninchen gefahrlos, bei Hunden dagegen meist tödtlich ist, traten unter anderen pathologischen Erscheinungen Dyspnoe, Krämpfe und Albuminurie auf. Das arterielle Blut zeigt verminderten Sauerstoffgehalt; bei operirten Hunden fanden Verfasser nur 8—11 pCt. Sauerstoff darin, während sie bei einem normalen Thiere 17.8 pCt. fanden (nach Bernard's Methode).

Herter.

Notiz, die Nylander'sche Zuckerreaction betreffend von E. Salkowski (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1885, 433—435). Nach Einnahme von Rhabarber zeigt auch normaler Harn die Nylander'sche Reaction (*diese Berichte* XVII, 232 R.), ebenso verhalten sich Infuse von Radix Rhei.

Herter.

Glykogengehalt verschiedener Organe im Coma diabeticum von M. Abeles (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1885, 449—452). Verfasser untersuchte die Organe in diabetischem Coma Verstorbener viele Stunden nach dem Tode. Da seine Chlorzink-Methode (*Med. Jahrb.* 1877, 551) nur für frische Organe anwendbar ist, verfuhr er im Wesentlichen nach Brücke. Das Gehirn musste wiederholt mit Aether extrahirt werden, um reine Glykogenlösungen daraus zu erhalten. Die Lösungen wurden nach Seegen in zugeschmolzenen Röhren durch verdünnte Salzsäure bei 100 oder 105° invertirt und das Glykogen als Zucker bestimmt. In den Muskeln wurde kein Glykogen gefunden, in Milz und Pankreas war es deutlich nachweisbar, ebenso in den Nieren, welche in einem Falle 0.13 g Zucker lieferten. Die Leber lieferte 0.156 g resp. 0.592 g. Auffallend war, dass das Gehirn 0.213 resp. 0.628 g Zucker aus Glykogen lieferte, während das normale Gehirn bei verschiedenen Thieren frei von Glykogen gefunden wird. Abeles nimmt für schweren Diabetes den Glykogengehalt des Gehirns als Regel an; der Nachweis werde durch die Schnelligkeit ermöglicht, mit welcher das Coma den Tod herbeiführt.

Herter.

¹⁾ *Compt. rend.* 94, 223, 968.

Ueber eine Grundwirkung von Giften auf die quergestreifte Muskelsubstanz von A. J. Kunkel (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 36, 353—372). Werden die Muskeln mit Lösungen giftiger Substanzen durchspült, so tritt eine für die verschiedenen Gifte charakteristische erhebliche Zunahme oder Abnahme des Gewichtes ein, welche Verfasser durch Aufnahme resp. Abgabe von Wasser erklärt. *Hertter.*

Ueber die Bestimmung der Nitrate im Harn von Th. Weyl und A. Meyer (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 36, 456—457). Der directen Anwendung der Schulze'schen Methode auf den Harn steht das starke Schäumen desselben beim Eindampfen im Zersetzungskölbchen entgegen. Verfasser empfehlen daher 300 cem frischen Harnes (frei von salpetriger Säure) mit 30—40 cem einer Lösung von basischem Bleiacetat zu mischen, nach 24 Stunden zu filtriren, das Filtrat, welches alkalisch reagiren soll und event. mit Natronlauge zu alkalisiren ist, auf dem Wasserbade unter Zusatz einiger Krystalle von Natriumsulfat bis auf ca. 50 cem einzudampfen und die filtrirte Flüssigkeit im Kölbchen zur Behandlung nach Schulze einzudampfen, was nunmehr ohne Schäumen vor sich geht. *Hertter.*

Einige Notizen über die Isolation eines löslichen Harnstoffferments aus *Torula ureae* von A. Sheridan Lea (*Journ. of physiol.* 6, X, 136—142). Nachdem durch Müller¹⁾, Pasteur²⁾ und Van Tieghem³⁾ nachgewiesen war, dass die alkalische Gährung des Harns durch einen Pilz (*Torula ureae*) verursacht wird, gelang es Musculus (*diese Berichte* VII, C. 330, IX, C. 357), aus dem Harn ein lösliches, Harnstoff zersetzendes Ferment zu gewinnen. Verfasser überliess den Harn der spontan eintretenden Harnstoffgährung und konnte aus der reichlich *Torula* enthaltenden trüben Flüssigkeit durch Füllen und Waschen mit Alkohol ein fermentativ wirkendes Pulver fällen, dessen wirksamer Bestandtheil in Wasser klar löslich war, übrigens beim Kochen sofort, beim Erwärmen auf 80—85° nach einiger Zeit zerstört wurde. Aus dem (durch 12 bis 15 feine Filter oder poröse Thonzellen) klar filtrirten, in alkalischer Gährung begriffenen Harn liess sich dagegen ein derartiges Ferment nicht gewinnen; es geht daraus hervor, dass aus den lebenden *Torula*-Zellen das Ferment in die umgebende Flüssigkeit nicht übertritt (wegen des geringen Diffusionsvermögens?), wohl aber aus den durch Alkohol getödteten Zellen.

Das Harnstoffferment der *Torula ureae* verhält sich also wie das Invertin der Bierhefe (*Hoppe-Seyler, diese Berichte* IV, 810).

¹⁾ Journ. f. pr. Chemie 81, 467, 1860.

²⁾ Compt. rend. 50, 869, 1860.

³⁾ Compt. rend. 58, 210, 1864.

Was die Darstellung des Invertin betrifft, so empfiehlt Verfasser ein dem Barth'schen (*diese Berichte* XI, 474) ähnliches Verfahren. Er behandelt die Hefe einige Tage mit starkem Alkohol, filtrirt und trocknet den Filtrationsrückstand, welcher an Wasser von 35–40° bei mehrstündiger Digestion das Ferment abgiebt. Die klar filtrirte, wässrige Lösung wird mit Alkohol gefällt, doch wurde auch bei mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens kein eiweissfreies Präparat erhalten.

Herter.

Ueber die ammoniakalische Harnsäuregährung von W. Leube (*Arch. f. path. Anat.* 100, 540–570). Verfasser bestätigt die auf Grund der Untersuchungen von Pasteur, von Cazeneuve und Livon¹⁾, sowie von Meissner²⁾ gemachte Beobachtung, dass normaler Harn unzersetzt bleibt, wenn er vor der Verunreinigung durch Pilze aus der Luft bewahrt wird. Was pathologische Verhältnisse betrifft, so scheint zur Zeit die Frage noch unentschieden, ob nicht hier harnstoffzersetzende Pilze vom Blute aus durch die Nieren in den Harn übertreten und hier »spontane« Gährungen hervorrufen können. Im Verein mit E. Graser isolirte Verfasser aus gährendem Harn eine Anzahl verschiedener, Harnstoff zerlegender Pilze, welche in der von Jacksch'schen Nährlösung (*diese Berichte* XIV, 2695) gezüchtet wurden. Es wurden unterschieden: *Bacterium ureae*, *Micrococcus ureae* (vielleicht identisch mit den »Globules en chapelets« von Pasteur und Van Tieghem), sowie zwei andere, schwächer wirkende, in Stäbchenform auftretende Pilze. Sehr wirksam wurden ferner gefunden die *Lungensarcine*, sowie Pilzculturen aus der Luft, unwirksam dagegen der »*Proteus*« Hauser's. Verfasser konnte aus gährendem Harn mittelst Filtration durch poröse Thonzellen kein lösliches Harnstoffferment gewinnen, dem aus schleimhaltigem zersetzten Harn von *Musculus* dargestellten löslichen Harnstoffferment glaubt er eine noch unbekannte Quelle zuschreiben zu sollen (vergl. Lea, vorhergehendes Referat).

Wässrige Harnstofflösungen können unbestimmt lange bei 30 bis 40° gehalten werden, bei 60° tritt bald Zersetzung ein.

Herter.

Zur Kenntniss der Cystinurie von Stadthagen (*Anh. f. pathol. Anatom.* 100, 416–439). Verfasser untersuchte den Urin eines 13½ jährigen Knaben aus gesunder Familie, welcher seit 4 Jahren von Zeit zu Zeit Concremente von Cystin (mit etwas Eisenphosphat und Schleim) durch die Urethra entleerte (J. Israel, *Verhandl. der Berlin. med. Ges.* 1882, 209). Der Patient, dessen Speichel die normale schwache Rhodanreaction zeigte, entleerte einen Urin, welcher

¹⁾ Compt. rend. 84, 511, 1877.

²⁾ Deutsch. Zeitschr. f. Chirurgie 13, 344, 1880.

beim Stehen Krystalle von Cystin, meist neben solchen von Calciumoxalat absetzte. Die Cystinkrystalle hatten gewöhnlich hexagonale Formen, nach dem Erhitzen traten kuglige auf (Mandl und Niemann, *Deutsch. Arch. f. Klin. Med.* 18, 232). Der (eiweissfreie) Urin zeigte im Decimeterrohr Linksdrehung um 6 resp. 8', welche nach dem Zusatz von Ammoniak auf 2 resp. 3' zurückging¹⁾. Daraus würde sich nach Külz (*diese Berichte* XVII, 262) 0.154 resp. 0.231 g Cystin pro Liter berechnen lassen; dieser unsicheren Bestimmungsmethode zieht Verfasser indessen die in *diesen Berichten* XVIII, 510 beschriebene vor. Verfasser, welcher mit Unterstützung von Herter und von Kossel arbeitete, bestimmte in dem Urin des Patienten neben der gesammten Schwefelsäure (incl. Aetherschwefelsäure) den nicht resp. unvollständig oxydirten Schwefel und trennte bei letzterer Bestimmung nach Lépine²⁾ den leicht oxydirbaren Schwefel, welcher durch Salzsäure und Bromwasser oder durch Kaliumchlorat in Schwefelsäure verwandelt wird, von dem schwer oxydirbaren, welcher erst durch Schmelzen mit Salpeter und Soda in Schwefelsäure übergeht. Leicht oxydirbar ist der Schwefel der Rhodanwasserstoffsäure. Von Cystinschwefel sind nach Verfasser 30—40 pCt. leicht, der Rest schwer oxydirbar. Im wesentlichen schwer oxydirbar ist das Taurin, von welchem nur ca. 3 pCt. nach Lépine durch Chlor oxydirt werden³⁾. Der 34—37.5 kg schwere Patient zeigte an 4 meist durch längere Zeiträume von einander getrennten Tagen folgende

Nummer der Versuchs- tage	24stündige Schwefelausscheidung bei Cystinurie				Werth von II in Pro- centen des Gesammt- schwefels pCt.
	I als Schwefel- säure g	II in anderer Form g	IIa Leicht oxy- dirbar g	IIb Schwer oxy- dirbar g	
1	0.3341	0.0836	0.0384	0.0512	21.2
2	0.2970	0.0985	0.0405	0.0580	24.8
3	0.3314	0.1205	0.0508	0.0697	25.2
4	0.3382	0.1048	0.0397	0.0651	18.2

¹⁾ Die normale Linksdrehung des Urins verschwindet nach Ammoniak-zusatz vollständig (Haas, *Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1876, 149).

²⁾ *Revue de méd.* 1881, 27, 911, 1001.

³⁾ Wie es scheint, unterbleibt die Oxydation des Schwefels in mehr oder minder hohem Maasse bei allen Sulfonsäuren sowie denjenigen Verbindungen, welche durch oxydirende Agentien sich in diese Säuren verwandeln. Vergl. Spring und Wissinger, *diese Berichte* XV, 445.

An gesunden Personen wurden folgende Werthe erhalten:

Nummer der Versuchs- reihe	24stündige Schwefelausscheidung bei Cystinurie				Werth von II in Pro- centen des Gesamt- schwefels pCt.
	I als Schwefel- säure g	II in anderer Form g	IIa Leicht oxy- dirbar g	IIb Schwer oxy- dirbar g	
1	0.726	0.1238	0.0284	0.0954	14.5
2	0.781	0.1264	0.0288	0.0976	13.9
3	0.771	0.1251	0.0282	0.0969	13.8
4	0.939	0.1515	0.0197	0.1318	14.8
5	0.569	0.0877	0.0203	0.0674	13.3
6	0.862	0.1690	0.0350	0.1340	16.3
7	0.841	0.1716	0.0324	0.1716	16.8

Nach diesen an Personen verschiedenen Alters vorgenommenen, unter sich und mit denen von Salkowski und Lépine gut übereinstimmenden Analysen beträgt der nicht in Form von Schwefelsäure vorhandene Schwefel 13--16.8 pCt. des Gesamtschwefels¹⁾. Bei der Cystinurie fand sich demnach eine relative Vermehrung des unvollständig oxydirten Schwefels (II). In No. 3 und 4 wurden hier nach Tollens-Niemann 0.222 resp. 0.151 g Cystin pro die ausgeschieden; nach Abzug des dieser Cystinmenge entsprechenden Schwefels ist das Verhältniss von II zum Gesamtschwefel normal (14.1 resp. 15 pCt.). Dagegen blieb die Schwefelsäureausscheidung im allgemeinen unter der Norm (0.03 g pro kg Körpergewicht nach Gorup-Besanez), ebenso wie in von Niemann und von Epstein beschriebenen Fällen. Verfasser nimmt daher an, dass der Schwefel des Cystin unter normalen Verhältnissen zu Schwefelsäure oxydirt (im wesentlichen in Uebereinstimmung mit Goldmann, *diese Berichte* XIX, R. 108). Die Harnstoffausscheidung des Patienten war annähernd normal (23.4 und 22.2 g nach Pflüger bestimmt). Die Harnsäure (0.401 und 0.397 g nach Fokker-Salkowski) war nicht vermindert, wie für einige andere Fälle angegeben wurde.

Heter.

Einfluss körperlicher Anstrengung auf Stickstoffabgabe von W. North (*Proc. Roy. Soc.* XXXIX, 443).

¹⁾ In Bezug auf das Verhältniss zwischen dem leicht und dem schwer oxydirbaren Theil des Schwefels weicht Verfasser von Lépine ab, nach welchem ersterer normaler Weise überwiegt und ein Ueberwiegen des letzteren als pathognostisch für gewisse Krankheiten anzusehen ist, die mit Ausscheidung von Gallenbestandtheilen (Taurin) im Uria einhergehen.

Analytische Chemie.

Beiträge zur bacteriologischen Wasseruntersuchung von Link (*Arch. f. Pharm.* XIII, 146—155). Der Verfasser gelangt auf Grund vielfältig ausgeführter chemischer und bacteriologischer Untersuchungen von Trinkwässern zu dem Ergebnisse, dass regelmässige Beziehungen zwischen der chemischen Beschaffenheit eines Wassers und dem Grade der bacteriologischen Infection nicht vorhanden sind; er macht darauf aufmerksam, dass die sanitäre Beurtheilung des Wassers nach der bacteriologischen, sich auf die Ermittlung der Anzahl der vorhandenen entwicklungsfähigen Mikroorganismen beschränkende Untersuchung vielfach zu unzutreffenden, den chemischen Untersuchungsbefunden diametral gegenüberstehenden Urtheilen führen muss, und spricht seine Ueberzeugung dahin aus, dass der Versuch, die bacteriologische Untersuchung als maassgebendes Kriterium für die Beurtheilung des Trinkwassers hinzustellen, bis jetzt der hinreichenden Begründung entbehrt; man werde nach wie vor der chemischen Untersuchung die Entscheidung belassen müssen.

F. Mylius.

Ueber eine neue Methode zur Erkennung von Bromiden, ein Fall sogenannter katalytischer Wirkung von H. J. H. Fenton (*Chem. News* 53, 193—194). Während in einer Lösung von carbaminsaurem Natrium durch Natriumhypobromit Stickstoff entwickelt wird, findet mit Natriumhypochlorit keine Zersetzung statt. Bringt man aber zu dem Gemisch von Hypochlorit, Carbamat und Natronlauge ein bromwasserstoffsäures Salz, so tritt eine Stickstoffentwicklung ein, die viel beträchtlicher ist, als man aus der Menge des Bromids schliessen sollte; aus einer solchen Mischung machten z. B. 0.3854 g Bromkalium 340 ccm Stickstoff frei, während sich nur 24 ccm entwickeln könnten, wenn eine dem eingeführten Brom entsprechende Menge Hypobromit zur Wirkung gelangte; Fenton nimmt an, dass hier das durch seine oxydirende Wirkung zerstörte Hypobromit auf Kosten des Hypochlorits immer wieder (bis zu einer Grenze) regenerirt wird, so dass eine Art von katalytischer Wirkung vorhanden ist. Mit Hilfe dieser Reaction lässt sich das Brom in Bromiden nachweisen, selbst wenn eine Lösung von 1:6000 zur Verwendung kommt.

F. Mylius.

Note über die Werthbestimmung von Calciumacetat von Harcourt Phillips (*Chem. News* 53, 181—182). Die Schätzung, welche auf dem Titriren der durch Destillation mit Phosphorsäure in Freiheit gesetzten Essigsäure beruht, wird jeder anderen Bestimmung vorgezogen.

F. Mylius.

[28*]

Ueber die Trennung und Bestimmung des Kupfers, Cadmiums, Zinks, Nickels oder Kobalts, Mangans und Eisens von Ad. Carnot (*Compt. rend.* 102, 678—681). (Vergl. *Diese Berichte* XIX, Ref. 266.) Um Zink von Nickel (oder Kobalt), Mangan und Eisen zu trennen, leitet man durch die neutralisirte, dann mit Oxalsäure schwach angesäuerte, verdünnte und kalte Lösung Schwefelwasserstoff: es fällt Schwefelzink; enthält die davon abfiltrirte Flüssigkeit Nickel, Eisen und Mangan, so neutralisirt man sie mit Ammoniak, fügt Natrium- oder Ammoniumacetat im Ueberschusse hinzu, säuert sehr schwach mit Essigsäure an, leitet genügend lange Schwefelwasserstoff durch die Lösung, lässt in einer verschlossenen Flasche die Fällung von Nickel- und Eisensulfid sich absetzen und filtrirt; im Filtrate fällt durch Ammoniak und Ammoniumsulfhydrat reines Mangansulfid.

Gabriel.

Zur Analyse des Bleisuperoxyds von P. Ebell (*Repert. anal. Chemie* VI, 141—143). Folgende Methoden der Analyse des Bleisuperoxyds wurden in Bezug auf ihren Werth mit einander verglichen: 1) die jodometrische, bei welcher das aus Salzsäure in Freiheit gesetzte Chlor auf Jodkalium wirkt, 2) die Bestimmung mit Oxalsäure und Permanganat, 3) die Bestimmung mit Hülfe von Wasserstoffsuperoxyd, wobei Zersetzung nach der Gleichung $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{PbO}_2 + 2\text{HNO}_3 = \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ erfolgt und das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd mit Permanganat gemessen wird, 4) die Bestimmung, welche auf dem Messen des mit Wasserstoffsuperoxyd entwickelten Sauerstoffs beruht. Die unter 1) und 3) angeführten Methoden geben die genauesten Resultate.

F. Mylius.

Gewichtsanalytische Manganbestimmung von C. Reinhardt (*Chem. Zeitg.* X, 323—324, 357—358 und 372—373). Reinhardt machte die Erfahrung, dass bei der Manganfällung nach N. Wolff (vergl. *Diese Berichte* XVI, Ref. 375) mit Hülfe von Brom das Resultat zu hoch ausfällt, auch dann, wenn die Fällung 2—3 mal wiederholt wird; ganz besonders ist dies bei manganreichen Brauneisensteinen der Fall, bei deren Analyse der Manganniederschlag Oxyde von Nickel, Kobalt, Eisen, Aluminium, Kupfer, Zink, Baryum, Calcium, Magnesium, Silicium u. s. w. enthalten kann. Es wird eine Reihenfolge von Operationen beschrieben, welche zur Isolirung dieser Verunreinigungen und schliesslich zur Bestimmung des Mangans als Schwefelmangan führen; daran schliesst sich die Besprechung einiger anderer bekannter Methoden zur Bestimmung des Mangans.

F. Mylius.

Neue colorimetrische Schwefelprobe für Eisen von J. Wiborgh (*Berg- und Hüttenm. Zeitg.* XLV, 109—112 und 123—125). Den Schwefelgehalt des Eisens ermittelt Wiborgh, indem er ihn auf

einen Zeugstoff fixirt, welcher mit einem Metallsalz getränkt ist; an der Intensität der Färbung wird der Gehalt an Schwefel geschätzt; als Metallsalz dient Cadmiumacetat; das grob gepulverte Eisen wird in einem durch Zeichnung illustrierten Apparat in verdünnter Schwefelsäure gelöst; vor die Mündung des besonders construirten Gasableitungsrohrs ist das Cadmiumzeug gespannt, welches durch Wasserdampf der zugleich mit den Gasen entwickelt wird, fortwährend feucht erhalten wird; die Zeit der Ausführung der Probe beläuft sich auf 30—45 Minuten; Gegenwart von Kupfer und von Arsen im Eisen sind von keinem störenden Einfluss; die Färbungen des mit dem Schwefelcadmium meist nur oberflächlich behafteten Zeuges werden mit einer Skala von gefärbten Zeugproben verglichen, welche mit Eisen von bekanntem Schwefelgehalt hergestellt worden ist; als Beispiel wird folgender Schwefelgehalt angegeben:

No. 1	entspricht	0.005 pCt.	Schwefel
» 2	»	0.01	»
» 3	»	0.02	»
» 4	»	0.03	»
» 5	»	0.05	»
» 6	»	0.07	»
» 7	»	0.1	»

Es kommen für den Versuch in Anwendung 0.4 g Eisen und 10 cem verdünnter Schwefelsäure. Die angeführten Beleganalysen sprechen für die Zuverlässigkeit der Methode, deren Ausführung übrigens mannichfache Vorsichtsmaassregeln erfordert; dieselben sind in der Abhandlung ausführlich besprochen.

F. MYBÄR.

Bestimmung des Chroms und Analyse des Chromstahles von R. Vignal (*Bull. soc. chim.* XLV, 434—437; siehe *diese Berichte* XIX, Ref. 266). In Chrom haltendem Eisen oder Stahl, welche in Salpetersäure löslich sind, werden die ausser dem Chrom vorhandenen Elemente nach gewöhnlichen Methoden bestimmt. Chromhaltiges Guss-eisen dagegen wird von Salpetersäure nicht angegriffen, es löst sich nur langsam in Salzsäure, aber leicht in verdünnter Schwefelsäure. Die bei der Lösung entbundenen Gase werden in 20—25 cem mit Chlor gesättigtes Königswasser geleitet, um Spuren der Wasserstoffverbindungen von Phosphor, Arsen und Silicium zurückzuhalten, und nach beendeter Entwicklung das Königswasser mit der Metalllösung vereinigt. Die Kieselsäure wird entweder durch Eindampfen auf dem Wasserbade abgeschieden oder man lässt die vereinigten Lösungen einige Minuten sieden, wodurch nach dem Verfasser ebenfalls die gesammte Kieselsäure gefällt wird. In der vom Kieselsäureniederschlag abfiltrirten Lösung werden Mangan, Phosphor und Arsen nach bekannten Methoden ermittelt. Dagegen muss bei denjenigen Chrom-

eisenlegirungen, welche durch Quecksilberchlorid oder Kupferchlorid nicht zersetzt werden, ein besonderes Verfahren zur Kohlenstoffbestimmung eingeschlagen werden. Die Lösung der Legirung (etwa 1 g) geschieht mit Schwefelsäure in einer Erlenmeyer'schen mit Zu- und Ableitungsrohr versehenen Flasche. Aus dieser treten die Gase in einen mit dem Halse nach unten gerichteten Glaskolben, in welchem sich die Wasserdämpfe condensiren, so dass sie wieder in die Lösungsflasche zurückfließen. Die Gase dagegen treten in eine mit Kupferoxyd gefüllte Verbrennungsröhre, welche mit den geeigneten Apparaten zum Auffangen von Wasser und Kohlensäure verbunden ist. Die Lösung geschieht unter vorsichtiger Erwärmung, damit der Gasstrom langsam durch den Apparat streiche, der Condensationskolben muss vor der strahlenden Wärme des Verbrennungsröhrs geschützt werden. Sobald die Lösung beendet ist, wird kohlenstofffreie Luft durch den Apparat gesaugt und sodann die Operation unterbrochen. In der Lösungsflasche hinterbleibt der Graphit des Gusseisens und der Kohlenstoff, welcher von der Zersetzung eines Theiles der Kohlenwasserstoffe durch die Schwefelsäure stammt. Ein Theil der gebildeten Kohlenwasserstoffe hat sich aber an den Wänden des Condensationskolbens niedergeschlagen. Dieser Antheil wird durch wiederholtes Ausspülen des Kolbens mit einer abgemessenen Menge (40 ccm) reiner concentrirter Schwefelsäure in die Lösungsflasche zurückgebracht, mit etwa 5 ccm Wasser nachgespült, in die Lösungsflasche 10 g krystallisirter Chromsäure gegeben, der Apparat wieder zusammengesetzt und die Bestimmung nach der Methode von Ullgren beendet. Es ist rathsam, auch während dieses Theiles der Operation die Röhre mit Kupferoxyd glühend zu halten. Eine Kohlenstoffbestimmung nach diesem Verfahren soll nur 2 Stunden beanspruchen.

Schertel.

Methode zur Trennung und Bestimmung des Zirkoniums von G. H. Bailey (*Ann.* 232, 352; siehe *diese Berichte* XIX, 319 R.).

Notizen über eine Analyse des Koppits von G. H. Bailey (*Ann.* 232, 357; siehe *diese Berichte* XIX, 319 R.).

Ueber einige neue Vanadinverbindungen von J. T. Brierley (*Ann.* 232, 359; siehe *diese Berichte* XIX, Ref. 162).

Eine neue indirecte Fluorbestimmung von S. Bein (*Repert. anal. Chem.* VI, 170—175). In einen etwa 250 ccm fassenden Kolben wird ein feingepulvertes und gebeuteltes Gemisch der fluorhaltigen, gewogenen Substanz mit der 12—16fachen Menge Quarzpulver gebracht. Die Menge des zu analysirenden Materials beträgt 1—3 g. Mit Hilfe eines passend angebrachten Scheidetrichters werden 50 ccm concentrirter Schwefelsäure in den Kolben gebracht, und die Mischung wird 3 Stunden hindurch auf einer Temperatur von etwa 165° erhalten.

Das sich entwickelnde Kieselfluorgas leitet man durch einen Luftstrom in ein mit Wasser gefülltes Becherglas. Das ausgeschiedene Kieselsäurehydrat wird abfiltrirt, gegläht und gewogen. Das Gewicht der Kieselsäure, mit 5.494 multiplicirt, ergibt die Menge des in der Probe enthaltenen Fluors. Einige angeführte Belegzahlen sprechen zu Gunsten der vorgeschlagenen Methode. Der für die Operation nothwendige Apparat ist abgebildet.

F. Mylius.

Ueber den Nachweis des Broms in den bromwasserstoffsauren Salzen einiger Alkaloide, sowie über eine Farbenreaction des Chinins und Chinidins von A. Weller (*Arch. Pharm.* XIII, 161—166). In den Hydrobromaten der Chinalkaloide, des Morphins, Codeins, Strychnins und Brucins sowie des Chinidins lässt sich das Brom nicht mit Hilfe von Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff nachweisen, da sogleich chlor- oder bromhaltige Substitutionsproducte entstehen. Die Reaction tritt jedoch in erwünschter Weise ein, wenn man das Alkaloïd zuvor durch ein Alkali (Carbonat) fällt. — Chinin und Chinidin färben sich in Salzlösungen mit Bromwasser kirschroth; dieselbe Reaction tritt bei Anwendung von Chlor ein; bei reinem Cinchonin und Cinchonidin wird die Reaction nicht erhalten.

F. Mylius.

Zur Jodanalyse von G. Weiss (*Repert. analyt. Chem.* 5, 238—239). Die hier empfohlene Bestimmung von Jod, bezw. die Trennung von Jod, Brom und Chlor beruht darauf, dass das Jod durch eine mässig concentrirte, neutrale Ferrisulfatlösung aus den vorhandenen Jodiden frei gemacht und mittelst eines Luftstromes und Erhitzens in Vorlagen mit Jodkaliumlösung getrieben wird, um dann mit Natriumhyposulfit titirt zu werden. Aus dem vom Jod befreiten Rückstande wird das Brom mittelst Kaliumpermanganat in Freiheit gesetzt, durch Ammoniak absorbirt und dann entweder titrimetrisch oder gewichtsanalytisch bestimmt. Das Chlor berechnet man aus der Differenz der Gesamtbestimmung von Jod, Brom und Chlor als Silbersalze.

Proskauer.

Ueber allgemeine Anwendung der Kjeldahl'schen Methode der Stickstoffbestimmung von Alexander v. Asbóth (*Chem. Centr.-Blatt* XVII, 161—165). Nach Versuchen des Verfassers gelingt die Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmung, wenn einige Modificationen angebracht werden, bei allen stickstoffhaltigen Körpern mit Ausnahme solcher, welche Pyridin- oder Chinolinkerne enthalten. Bei Nitro- und Cyanverbindungen geschieht die Einwirkung der Schwefelsäure nach dem Vermischen der Substanz mit Zucker, bei Nitraten nach dem Vermischen mit Benzoësäure; der Zusatz von Kaliumpermanganat ist in den meisten Fällen entbehrlich. In Betreff der Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden.

F. Mylius.

Zur Kjeldahl'schen Methode der Stickstoffbestimmung von C. Arnold (*Chem. Centr.-Bl.* 1886, 19, 337). Bei der Prüfung der von Asbóth vorgeschlagenen Methode der Salpetersäurebestimmung nach Kjeldahl (*Chem. Centr.-Bl.* 1886, 161) fand der Verfasser, dass sogar Substanzen, welche nach sechsständigem Kochen mit Schwefelsäure nur rothbraun werden (wie z. B. Benzoësäure), binnen 30 Minuten eine hell blaugrüne Flüssigkeit liefern, wenn man sie mit 20 ccm Schwefelsäure, welche 20—25 pCt. Phosphorsäure enthält, unter Zusatz von 0.5 g wasserfreiem Cuprisulfat und 1 g metallischem Quecksilber kocht. Eine weitere Oxydation mit Kaliumpermanganat scheint dann nicht mehr nöthig zu sein, wohl aber muss dann das Abdestilliren des Ammoniaks unter Zusatz von Schwefelkalium vorgenommen werden.

Will.

Bemerkungen zur Anwendung des Orange 3 oder Methylorange als Indicator von R. Engel (*Bull. soc. chim.* XLV, 424). Unter Orange 3 oder Methylorange versteht Verfasser die von Lunge als Indicator vorgeschlagene Verbindung. Vom Tropäolin 00 lässt es sich unterscheiden durch das Verhalten gegen Goldchlorür. Dieses erzeugt in einer verdünnten Tropäolinlösung eine violette Färbung, welche rasch in eine grüne übergeht, die sodann mehrere Tage unverändert bleibt, während Methylorange durch Goldchlorür bleibend roth gefärbt wird. Ist die zu prüfende Lösung eisenhaltig, so vollzieht sich der Farbenübergang beim Methylorange nicht scharf, sondern geht von gelb durch orange in rosa über. Da Methylorange die rosenrothe Farbe nur unter dem Einflusse starker Säuren annimmt, so lässt sich Schwefelsäure in Lösungen, aus welcher durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle entfernt worden sind, ohne vorheriges Austreiben des Schwefelwasserstoffs bestimmen. Verfasser giebt sehr gut stimmende Beleganalysen.

Schertel.

Zur Glycerinbestimmung im Wein von C. Amthor (*Repert. analyt. Chem.* VI, 155—156). Es wird vorgeschlagen, die Clausnitzer'sche Methode zur Glycerinbestimmung, welche für die Bieruntersuchung gebräuchlich ist, auch bei der Weinanalyse anzuwenden. Dieselbe beruht darauf, dass Glycerin mit Kalkhydrat eine Verbindung bildet, aus welcher das Glycerin nicht verdunstet, welche sich aber durch 90procentigen Alkohol zerlegen lässt, so dass das Glycerin extrahirt werden kann; eine detaillirte Vorschrift zur Ausführung der Operation ist gegeben.

F. Mylius.

Exacte Bestimmung des Glycerins im Wein und Bier von J. Skalweit (*Repert. anal. Chemie* VI, 181—183). In exacter Weise vermag man das Glycerin zu bestimmen, wenn man folgendermaassen verfährt: 100 ccm Wein oder 200 ccm Bier werden mit 10 g Quarz-

sand und 3 cem Kalkmilch bis fast zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 96 procentigen Alkohol, zuletzt im Soxhlet'schen Extractionsapparat ausgezogen; der Auszug wird durch Destillation bis zur Syrupconsistenz concentrirt und mit 10 cem absolutem Alkohol und 15 cem Aether vermischt; die geklärte Flüssigkeit wird nun wiederum durch Destillation im Wasserbade bis auf 5—10 cem concentrirt. Nach dem Erkalten des Rückstandes wägt man, nimmt einen Tropfen heraus und bestimmt den Brechungscoefficienten (mit Benutzung des grossen Abbé'schen Refractometers und der vom Verfasser aufgestellten Glycerintabelle; vergl. *Repert. anal. Chemie* 1885, 18). Hierauf fügt man nochmals 10 cem Wasser hinzu, dampft bis zur dünnen Syrupconsistenz ein und bestimmt nach Festsetzung des Gewichtes abermals den Coefficienten. Von den beiden erhaltenen Zahlen nimmt man unter Berücksichtigung des bei der ersten Bestimmung herausgenommenen und verloren gegangenen Tröpfchens das Mittel.

F. Mylius.

Zur Bestimmung des Extractes und Glycerins im Wein von R. Bensemann (*Repert. d. anal. Chem.* VI, 251).

Bemerkungen über Identificirung von Alkaloiden und anderen krystallisirten Körpern mit Hülfe des Mikroskops von A. P. Smith (*Analyst.* 1886, 81).

Bestimmung des Harzes in Seifen und Fetten von A. Grittnner und J. Szilasi (*Chem.-Zeitg.* X, 325). Die Methode von Gladding (vergl. *diese Berichte* XV, 965) gründet sich auf die verschiedene Löslichkeit der Silberverbindungen der Fettsäuren und der Harze im Aether, ist aber bei Seifen nur dann anwendbar, wenn dieselben keine freien Fettsäuren enthalten. Ist dies der Fall, so löst man nach dem Vorschlag der Verfasser die harzhaltige Seife in 80 procentigem Alkohol, neutralisirt mit Ammoniak und fällt mit salpetersaurem Kalk. Stearinsäure und Palmitinsäure werden dabei als Kalksalze niedergeschlagen, während ein Theil des ölsäuren Kalks mit dem Harz in Lösung bleibt. Die Oelsäure wird dann vollends als Silbersalz von dem Harz mit Hülfe von Aether getrennt.

F. Mylius.

Untersuchungen über das Fuchsin von Cazeneuve (*Bull. soc. chim.* XLV, 235—240). Zur Fällung des natürlichen Farbstoffes der Rothweine werden die Oxydhydrate der Schwermetalle statt der Salze derselben vorgeschlagen; die Theerfarbstoffe verbleiben in Lösung. Schüttelt man 10 cem Wein mit 2 g feuchtem Bleioxydhydrat, so kann noch 0,00001 g Fuchsin im Filtrate sichtbar bleiben. Das gelbe Quecksilberoxyd fällt auch das gewöhnliche Fuchsin aber nicht die Sulfoverbindung derselben. Zum Nachweise der letzteren muss das

Filtrat stets mit Essigsäure angesäuert werden, wodurch die Färbung wieder hervorgerufen wird. Aehnlich verhält sich Zinnoxidhydrat.

Schertel.

Ueber den Wirkungswerth des Papaïns von Chr. Finkler (*Chem. Zeitg.* X, 357—358). Aus den mitgetheilten Thatsachen ist ersichtlich, dass die 3 Papaïne von Christy, von Merck und von Finkler ungefähr die gleiche verdauende Wirkung besitzen. F. Mylius.

Die Reaction des Atropins mit Mercurosalzen von Alfred W. Gerrard (*Pharm. Journ.* III, 762). Atropin setzt aus der Lösung von Mercurosalzen Quecksilberoxydul in Freiheit; es wird vorgeschlagen dies als Reaction auf Atropin zu benutzen. F. Mylius.

Zum Nachweis organischer Säuren von Schneider (*Pharm. Centr.* 26, 468—469). Verfasser kann die zum Nachweis der wichtigeren organischen Säuren von Ziegler (*diese Berichte* XIX, Ref. 182) zusammengestellte Tabelle aus verschiedenen Gründen nicht empfehlen.

Proskauer.

Ueber die Bestimmung des specifischen Gewichts von Butter und Talg bei 100° von Wolckenhaar (*Repert. analyt. Chem.* 5, 236—238). Verfasser hat die Butteraräometer, welche dem Koenigs'schen Wasserbade zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der Butter bei 100° beigegeben werden, auf ihre Richtigkeit geprüft und dabei gefunden, dass die Zahlen, welche diese Aräometer liefern, ganz bedeutend von den mittels einer zu diesem Zwecke geeichten Westphal'schen Senkwage erhaltenen Resultaten abweichen. Die specifischen Gewichte von reiner Butter bei 100, richtiger 98° C. mit der Westphal'schen Wage bestimmt, lagen (bei 6 Versuchen) zwischen 0,901—0,904, mittelst des Aräometers bestimmt zwischen 0,867—0,869, die specifischen Gewichte von Talg ergaben sich mittelst der Senkwage zu 0,893—0,894, mittelst des Butteraräometers zu 0,860. —

Durch diese Arbeit veranlasst, hat E. Koenigs (*Ueber Butteraräometer*) (*Repert. analyt. Chem.* 5, 278—280) ebenfalls eine Reihe von Versuchen angestellt, welche zu dem Schluss führten, dass die Angaben der Butteraräometer (*Buttergrade*) mit denjenigen einer Westphal'schen Wage nahezu übereinstimmen, deren Gewichtshaken unter Anwendung destillirten Wassers von 15° justirt sind. Destillirtes Wasser von 15° = 1 gesetzt, geben die Aräometer an, wie viel ein gleiches Volumen Butter oder Talg von 100° C. mehr wiegt; diese Angaben genügen, um Naturbutter und Kunstbutter zu erkennen. Sollen aber die eigentlichen specifischen Gewichte mittelst der Butteraräometer ermittelt werden, will man nach Wolckenhaar also von einem Volumen Wasser von 100° C. als Einheit ausgehen und danach das entsprechende Gewicht eines gleichen Volumens Fett von 100° C.

angeben, so sind die Buttergrade mit 1.039 zu multipliren. Dieser Factor ergibt sich aus den Angaben der Aräometer und der Westphal'schen Wage bei 15° und 100° C. durch einfache Rechnung.

Proskauer.

Zur Bestimmung des Stickstoffs in salpeterhaltigen Düngern von O. Reitmair (*Repert. analyt. Chem.* 5, 261—264). 1 g der feingepulverten Probe wird in einem flachen Stanniolschälchen mit 3 cem 50proc. Schwefelsäure übergossen, mit einem Glasstäbchen ungerührt und im Trockenschrank 3—4 Stunden lang bei 60—80° stehen gelassen; sodann erhöht man die Temperatur 1 Stunde lang auf 120—130°. Will man nach Kjeldahl weiter verfahren, so bringt man das Schälchen in das Aufschliesskölbchen, übergießt mit Schwefelsäure und erhitzt, wobei das Zinn oxydirt und die Schwefelsäure reducirt wird. Die nachfolgende Destillation erfolgt bei Beobachtung der vom Verfasser in Gemeinschaft mit A. Stutzer (*Repert. analyt. Chem.* 5, 232—236) für »die Bestimmung des Stickstoffs in Stoffen vegetabilischen oder animalischen Ursprungs« angegebenen Versuchsbedingungen ganz ruhig und ohne irgend welche Unbequemlichkeiten zu veranlassen. — Arbeitet man nach Will-Varrentrapp, so schüttelt man in das Stanniolschälchen nach Austreibung der Salpetersäure ein pulvriges Gemisch von Gips und Marmor, rührt gut durcheinander und erhält eine harte Masse, die leicht herauszulösen und zu pulvern ist. Man braucht nur das Stanniolschälchen noch mit Natronkalk zu bestreuen, zusammenzubiegen und in das eiserne Verbrennungsschiffchen bezw. in das Glasrohr zu schieben. — Man findet auf diese Weise den Gehalt der Probe an organischem und Ammoniakstickstoff. Der Salpeterstickstoff wird theils nach Schlösing (Wagner'sche Modifikation, Vergleichung der Stickoxydvolumina mit solchen gleichzeitig aus reinem Kalisalpeter entwickelten) bestimmt, theils nach Siewert, mit je 3 g Aluminium Draht und reiner Kalilauge von 25 g KOH in 100 cem Wasser. Ammoniak wird durch Erwärmen mit Kalkmilch bestimmt und außerdem die Ermittlung des durch Kalilauge von obiger Concentration aufgeschlossenen »organischen Stickstoffes« ausgeführt. Für Dünger, welche bei Gegenwart organischer Substanzen nur ungefähr 1/2 pCt. Salpeter-Stickstoff enthalten, empfiehlt es sich nach Kjeldahl zu arbeiten und der zum Aufschliessen dienenden Schwefelsäure 1/2 pCt. Oel zuzusetzen, wodurch eine fortwährende langsame Entwicklung von schwefliger Säure stattfindet, welche die geringen Mengen des vorhandenen Salpeterstickstoffs in Ammoniak überführt. Für Substanzen mit 1 pCt. oder mehr Salpeterstickstoff kann das Aufschliessen mit öhaltiger Schwefelsäure nicht bewerkstelligt werden.

Proskauer.

Bericht über Patente

von Arthur Lehmann.

Apparate. Dr. Georg Lunge in Zürich und Ludwig Rohrmann in Krauschwitz b/Muskau. Apparat zur gegenseitigen Einwirkung von Gasen und Flüssigkeiten oder festen Körpern. (D. P. 35126 vom 4. August 1885, Kl. 12.) Der Apparat besteht aus einem Bodentrog und einer Anzahl darauf und über einander gestellter Platten, die je an Rande einen hydraulischen Verschluss mit einander bilden. Die Rinnen dieser Verschlüsse haben Ueberläufe, so dass man die den Innenraum abschliessende Flüssigkeit von oben nach unten continuirlich herabfliessen lassen und dadurch nach Erforderniss eine Kühlung des Apparates erzielen kann. Der Bodentrog besitzt ein Gaseinströmungs- und ein Flüssigkeitsabflussrohr. Jede Platte hat innen an einer Seite Oeffnungen zum Herabfliessen der Absorptionsflüssigkeit und zum Aufsteigen des Gases. Die untere Seite ist von den Oeffnungen ab geneigt oder mit Rinnen versehen, damit die Flüssigkeit sich möglichst auch über die Unterseite der Platte ausbreitet, ehe sie auf die darunter liegende Platte tropft, von wo sie über niedrige Wände (Wülste) durch die Oeffnungen der Platte abfliesst. Die Oeffnungen der Platten sind gegen einander versetzt. Bei einer Modification sind in jeder Platte eine grosse Zahl kleine Löcher und zwar von Platte zu Platte gegen einander versetzt angeordnet. Falls man das Gas noch oben ableiten will, so setzt man über die Wülste der obersten Platte Ableitungsrohre, die unten in die Flüssigkeit eintauchen. Diese wird ev. durch ein Segner'sches Wasserrad auf der obersten Platte ausgebreitet.

Reinhold Richter in Halle a. d. Saale. Gasentwicklungsapparat. (D. P. 35121 vom 30. Mai 1885, Kl. 12.) Der Apparat stimmt im Princip mit dem Kipp'schen überein, doch ist das Säuregefäss durch eine durchlöchernte Scheidewand in zwei Abtheilungen getheilt und die Einrichtung getroffen, dass der Zufluss der Säure aus der einen Abtheilung und der Rückfluss in die andere Abtheilung je durch ein besonderes mit Ventil versehenes Rohr erfolgt. Es ist so für eine Circulation und damit für eine vollständige Ausnutzung der Säure Sorge getragen. Der Apparat zeigt noch eine grössere Zahl Eigenthümlichkeiten und ist mit einigen Modificationen auch für Erzeugung von Gas mit hoher Spannung anwendbar.

Hermann Herberts in Barmen. Apparate zur Verwertung flüssiger Kohlensäure und zur Regenerirung derselben. (D. P. 35127 vom 13. August 1885. 2. Zusatz zu D. P. 32641 vom 20. April 1884. [1. Zusatz siehe D. P. 33626 vom 15. März 1885.] Kl. 12.) Die aus Bicarbonat entwickelte Kohlensäure wird zum Theil verflüssigt. Die flüssige Kohlensäure wird in einem combinirten Apparat zur Kälteerzeugung und zum Betriebe eines Motors benutzt sowie durch angefeuchtetes Carbonat wieder absorbiert. Die erforderlichen Apparate sind in den 3 Patenten beschrieben.

Metalle. Charles James Eames in New-York. Verfahren zur Erzeugung von Eisenschwamm oder schmiedbarem Eisen direct aus dem Eisenerz. (D. P. 35205 vom 27. Mai 1885. Kl. 18.) Das Erz wird mit Klumpen von erdigem Graphit, wie solcher z. B. in Cranston, Rhode Island, V. St. N. A. in grösseren Mengen sich findet, gemischt und am besten ohne weiteren Zuschlag in Gichten aufgegeben, wobei man jede Gicht noch mit einer Lage von Graphitklumpen bedeckt. Man reducirt, indem man zunächst 5—7 Stunden auf 800—1100° C. erhitzt, und steigert dann die Temperatur 1—2 Stunden auf 1100—1400° C. Man kann dann aus der Masse Luppen formen und diese auf Schmiedeeisen verarbeiten. Will man Stahl oder Feinkorneisen herstellen, so muss die stärkere Erhitzung 6—7 Stunden länger dauern, worauf die Masse wieder zu Luppen geformt und auf der Luppenmühle verarbeitet wird. — Man kann auch Herdöfen anwenden, deren Herd mit Graphit bekleidet ist, und darin die mit Graphitklumpen gemischten Erze reduciren. Das zu behandelnde Erz kann auch mit einem Brei von Graphit überzogen werden.

Metalloide. A. R. Pechiney & Co. in Salindres, Gard, Frankreich. Ofen zum Erhitzen fester Stoffe ohne Berührung mit den Verbrennungsgasen. (D. P. 35227 vom 20. August 1885. Kl. 12.) Das Patent betrifft Verbesserungen des Ofens, welcher denselben Erfindern in D. P. 30841 vom 1. Juli 1884 patentirt ist und besonders zur Zersetzung der Chloride des Mangans, des Magnesiums u. s. w. in Oxyde und Chlor durch Einwirkung der Luft bei Rothglühhitze dient. Der Ofen besitzt neben einander angeordnete verticale Arbeitskammern mit dicken Wänden. Die Arbeitskammern communiciren oben mit einer gemeinschaftlichen Verbrennungskammer, während ihre unteren Enden mit dem Kanal verbunden sind, welcher die Verbrennungsproducte fortleitet. Ein beweglicher Brenner führt Gas und Luft oben in die Verbrennungskammer. Nachdem die Arbeitskammern genügend beheizt sind, wird der Brenner fortgefahren, dann werden von oben die Chloride eingefüllt, oben wird Luft eingeleitet und unten werden die gasförmigen Zersetzungsproducte fortgeleitet. Es ist die Einrichtung getroffen, dass beim Verschluss der

beim Heizen erforderlichen Oeffnungen zugleich die Communication der Kammern mit der Gaseintritts- und Austrittsleitung hergestellt wird.

Kunststeine. P. C. Möller in Leipzig. Künstliche lithographische Steine. (E. P. 14967 vom 13. November 1884.) Nach dem E. P. No. 2836 vom 7. Juni 1883 soll ein künstlicher Lithographiestein erhalten werden, indem man eine glatte metallische Fläche wiederholt mit einer Lösung von Calciumbicarbonat benetzt und diese bei erhöhter Temperatur verdampft. Dieses Verfahren wird nun dahin abgeändert, dass der Lösung von Calciumbicarbonat Kaliwasserglas, Magnesiumbicarbonat und -carbonat und Aluminiumhydroxyd hinzugefügt werden. Ferner soll die Metallfläche nicht blank, sondern geraut sein.

Dünger. Phosphate. Dr. K. Kraut in Hannover. Verfahren zur Darstellung von basischem Phosphatmehl durch Glühen von mineralischen Phosphaten mit Kalk oder kohlensaurem Kalk mit oder ohne Zusatz von kohlensauren oder schwefelsauren Alkalien. (D. P. 35533 vom 25. September 1885, Kl. 16.) Durch das in der Ueberschrift bezeichnete Verfahren werden die Phosphate in einen Zustand übergeführt, in welchem sie leichter und rascher als im natürlichen Zustande durch Säuren und durch wässriges citronensaures Ammoniak zersetzt und gelöst werden und der Einwirkung der Atmosphärluft besser zugänglich sind. Man setzt so viel Kalk hinzu, dass im fertigen Fabrikat auf 1 Molekül Phosphorsäureanhydrit (P_2O_5) mindestens 4 Moleküle Kalk vorhanden sind; ferner fügt man einige Procente kohlensaures Alkali hinzu. Wendet man statt des letzteren schwefelsaures Alkali, schwefelsaure Kalimagnesia oder Kainit an, so setzt man noch so viel Kalk zu, als zur Ueberführung des Alkalisulfats in Carbonat erforderlich ist. Man formt die Mischung zu Steinen und brennt bis zur Sinterung.

Organische Verbindungen (diverse). Dr. Constantin Fahlberg in New-York und die Erben des Adolf List in Leipzig. Verfahren der Fabrikation von Benzoësäuresulfimid, auch Anhydroorthosulfaminbenzoësäure oder Saccharin genannt. (D. P. 35211 vom 16. August 1884, Kl. 12.) Dieser von Fahlberg und Remsen in Diesen Berichten XII, 469 beschriebene Körper zeichnet sich durch eine ausserordentliche Süßigkeit aus und besitzt antiseptische Eigenschaften, wesshalb er zum Versüßen von Nahrungsmitteln und Medicamenten verwendet werden soll. Das früher angegebene Herstellungsverfahren liefert schlechte Ausbeute; es hat sich jedoch gezeigt, dass unter Innehaltung bestimmter Versuchsbedingungen

gute Ausbeuten resultiren. — Toluol wird mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure bei einer Temperatur unter 100° unter starkem Röhren sulfurirt. Es entstehen 40—50 pCt. an Orthotoluolmonosulfosäure neben Parasäure. Das in das Natriumsalz übergeführte Säuregemisch wird mit Phosphortrichlorid gemischt und unterhalb des Siedepunktes des letzteren mit Chlor behandelt. Nach beendeter Reaction wird das Phosphoroxychlorid abdestillirt. Das Gemisch von Para- und Orthotoluolsulfochlorid wird abgekühlt, wobei ersteres auskrystallisirt. Durch das davon getrennte Orthotoluolsulfochlorid leitet man trockenes Ammoniak. Noch besser mischt man es mit Ammoniumcarbonat oder -bicarbonat und erhitzt das Gemisch. Das gebildete, in Wasser kaum lösliche Orthotoluolsulfamid wird von dem Salmiak getrennt und in stets neutraler Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt. Man muss zu dem Zwecke in dem Maasse, wie freies Alkali und Alkalicarbonat im Verlaufe der Oxydation entsteht, Säure hinzusetzen. Die vom Mangandioxydhydrat abfiltrirte Lösung enthält benzoësulfaminsaures Kalium und giebt beim Versetzen mit Säure Krystalle des Benzoësäuresulfids. — Das als Nebenproduct auftretende Paratoluolsulfochlorid kann mit Kohle gemischt und unter Druck mit überhitztem Wasserdampfe behandelt werden, wobei es Toluol, Schwefligsäure und Salzsäure giebt. — Das Phosphoroxychlorid kann zur Chlorgewinnung dienen, indem man es mit Chlorkalk und Wasser erhitzt.

Rudolf Schröter in Hamburg. Verfahren zur Abscheidung von Ichthyolsulfosäure. (D. P. 35216 vom 27. Mai 1885, Kl. 12.) Zur Herstellung von Ichthyolsulfosäure mischt man ein ca. 10 pCt. Schwefel in natürlicher Verbindung enthaltendes Mineralöl, vorzugsweise das Oel, welches aus dem bei Seefeld in Tirol gefundenen sogenannten »Stinkstein« destillirt wird, mit ungefähr dem doppelten Quantum concentrirter Schwefelsäure. Nach erfolgter Abkühlung des Gemisches setzt man eine grosse Menge Wasser hinzu. Es bilden sich dann drei scharf gegen einander abgegrenzte Schichten, oben das nicht angegriffene, überschüssige Oel, darunter die Ichthyolsulfosäure als schwarze, zähe, fadenziehende Masse, und schliesslich unten eine röthliche Flüssigkeit. Die oberste und die unterste Schicht entfernt man vollständig und vermischt die übrig bleibende Ichthyolsulfosäure mit grösseren Quantitäten Wasser, um sie gänzlich zu lösen. Der wässerigen Lösung setzt man dann so lange Chlornatrium hinzu, bis die sich immer noch neu bildende Schwefligsäure gänzlich vom Wasser ausgezogen ist und die Ichthyolsulfosäure sich in Flocken ausscheidet.

Brenn- und Leuchtstoffe. Michael Cahen in Brüssel (Belgien). Heizverfahren mit reinem Kohlenoxydgas unter gleichzeitiger Gewinnung der Nebenproducte der Stein-

und Braunkohlendestillation. (D. P. 34885 vom 18. April 1885, Kl. 26.) Die Steinkohlen oder Braunkohlen befinden sich in senkrechten Retorten, welche von aussen geheizt werden. Unten in die Retorte wird stark erhitzte Kohlensäure eingeleitet, welche die Kohlen abdestillirt und sich zugleich in Kohlenoxyd verwandelt. Das von den verdichtbaren Destillationsproducten der Brenn- oder Steinkohle befreite Kohlenoxyd wird zu Heizzwecken verwendet.

Fettindustrie, Seife. Dr. Carl Gustaf Patrik de Laval in Stockholm. Verfahren und Apparate zur Herstellung von Emulsionen für verschiedene Zwecke. (D. P. 34781 vom 11. October 1884, Kl. 53.) Flüssiges oder geschmolzenes Fett wird mit einer Flüssigkeit emulgirt, indem man es mittelst starken Druckes durch einen äusserst feinen Spalt entweder mit der Mischungsflüssigkeit zusammen hindurchpresst oder in diese hineinpresst. Den Spalt bildet man, indem man ein stark belastetes oder durch eine Schraube einstellbares Ventil verwendet und dieses sich ein wenig öffnen lässt bzw. ein wenig öffnet. Der Apparat dient entweder zur Herstellung an sich verwendbarer Emulsionen oder zur Reinigung ranziger Fette; in letzterem Falle wird die Emulsion durch Centrifugiren wieder zerlegt.

Zucker. Dr. O. Follenius in Hattersheim bei Frankfurt a/M. Verfahren zur Darstellung von Invertzucker durch Zerstäuben von Zuckerlösung mittelst und in Kohlensäure. (D. P. 35487 vom 1. October 1885, Kl. 89.) Das Verfahren stützt sich darauf, dass, wie bereits bekannt ist, durch Einleiten von Kohlensäure in auf hoher Temperatur gehaltene Rohrzuckerlösung Invertzucker entsteht. Dies Verfahren wird nun dahin modificirt, dass die Rohrzuckerlösung in einem geschlossenen Gefässe zum Sieden erhitzt und dann mit Hilfe eines durch Kohlensäure von mindestens 4 Atmosphären Spannung betriebenen Injectors in ein geschlossenes Gefäss eingespritzt wird, das vorher mit Kohlensäure von $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Atmosphären Spannung gefüllt wurde. Die eingespritzte Zuckerlösung schlägt sich auf eine feste Wand in Form eines farblosen, reinschmeckenden Pulvers nieder.

Gährungsgewerbe. R. Eisenmann und Josef Bendix in Berlin. Filtrationsverfahren für alkoholische Flüssigkeiten mit Vermeidung der Anwesenheit von Luft. (D. P. 35003 vom 23. Juni 1885, Kl. 6.) Wenn Spiritus von etwa 0,934 bis 0,913 spec. Gewicht längere Zeit mit geglühter Holzkohle in Verbindung steht, so absorbirt die Holzkohle den grössten Theil der Verunreinigungen, vor allem die unter dem Namen Fuselöl bekannten Homologen des Alkohols (Amyl-, Butyl- und Propylalkohol). Es wird so durch die Filtration die Menge des »Nachlaufes« bei der nach-

folgenden Destillation beschränkt. Die Kohle übt aber eine schädliche Nebenwirkung aus, indem der in ihren Poren enthaltene Sauerstoff einen Theil des Alkohols oxydirt und vorzugsweise Aldehyd bildet, der in Verbindung mit Spirit den »Vorlauf« ergibt. Nach diesem Verfahren soll nun die Bildung des Aldehyds verhindert und die Vorlaufsmenge verkleinert werden, indem man luftfreie Kohle und luftfreien Spiritus anwendet und ausserdem den Zutritt der Luft vor und während der Filtration ausschliesst. Man entluftet die Kohle, indem man entweder die Filter sammt der Holzkohle mittelst einer kräftigen Luftpumpe evacuirt oder anhaltend ein indifferentes Gas, z. B. Kohlensäure, oder auch gespannten Wasserdampf durch die Filter hindurchleitet. Den zu filtrirenden Spiritus befreit man von Luft durch Evacuiren, durch Erhitzen bis nahe zum Siedepunkte oder durch Durchleiten von Kohlensäure. Man verfährt im letzteren Falle zweckmässig so, dass man den mit luftfreiem Wasser passend verdünnten Spiritus unter Druck mit Kohlensäure sättigt und dann durch Druckentlastung die Kohlensäure wieder entweichen lässt, wobei dieselbe die Luft mitreisst. Bei der Destillation des nunmehr über zweckmässig mit Wasserdampf entluftete Kohle filtrirten Spiritus entsteht fast kein Vorlauf.



Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Einfluss der Temperatur auf den Wärmewerth der chemischen Verbindung von Spencer U. Pickering (*Chem. Soc. Journ.* 49, 260). Verfasser hat eingehend die Lösungswärme einiger Sulfate im wasserfreien Zustande und als krystallisirte Hydrate bei variablen Temperaturen zwischen 0 und 25° untersucht. Er findet, dass die Abhängigkeit der Lösungswärme von der Temperatur nicht durch eine gerade Linie, sondern im Allgemeinen durch eine geknickte Curve dargestellt werden müsse, und er erklärt die Knickungen durch die Bildung verschiedener Hydrate in der Lösung bei wechselnder Temperatur. Die Grössenunterschiede, auf welchen diese Schlüsse ruhen, sind indessen so nahe an den Grenzen der Beobachtungsfehler, dass eine besondere Discussion erst über ihre Bedeutung entscheiden musste. Darum sei bezüglich aller Details auf die Originalmittheilung verwiesen.

Horstmann.

Calorimetrische Untersuchungen. VII. Ueber den Wärmewerth der Oxybenzole; VIII. Ueber den Wärmewerth der Hydroxylgruppen in den Oxybenzolen von F. Stohmann, P. Rodatz und H. Herzberg (*Journ. pr. Chem.* N. F. 33, 464 bis 472). Für die Verbrennungswärme je eines Moleculargewichtes der festen Substanzen geben die Verfasser folgende Zahlen:

Benzol, C_6H_6 ,	777.262 Cal.
Phenol, C_6H_5OH ,	723.659 "
Brenzcatechin, $C_6H_4(OH)_2$,	668.250 "
Hydrochinon, $C_6H_4(OH)_2$,	670.120 "
Resorcin, $C_6H_4(OH)_2$,	670.780 "
Pyrogallol, $C_6H_3(OH)_3$,	616.266 "
Phloroglucin, $C_6H_3(OH)_3$,	617.652 "

Die Verbrennungswärmen der isomeren Verbindungen sind hienach sehr nahe gleich. Doch scheinen sie in derselben Reihenfolge zu wachsen, wie die Neutralisationswärmen nach Berthelot und Werner (*diese Berichte* XVIII, Ref. 522). — Der Eintritt eines Hydroxyls an Stelle von Wasserstoff bewirkt jedesmal eine annähernd gleich grosse Verminderung der Verbrennungswärme um durchschnittlich 53.6 Cal., und folglich eine ebenso grosse Erhöhung der Bildungswärme. — Die Verfasser weisen darauf hin, dass dieselbe Substitution in anderen Gruppen von Verbindungen nicht dieselbe Differenz der Verbrennungswärmen hervorbringt, behalten sich aber vor, auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Horstmann.

Experimentaluntersuchungen über die Geschwindigkeit, welche ein Gas annimmt, wenn es von grösserem zu kleinerem Drucke übergeht von G. A. Hirn (*Ann. chim. phys.*, 6. Ser., 7, 289). Von dieser Arbeit möge hier Notiz genommen sein, um daran die Bemerkung zu knüpfen, dass die Einwürfe gegen die kinetische Gastheorie, welche der Verfasser aus seinen Beobachtungen herleitet (vergl. auch *Mém. de l'acad. royale de Belg.* 43, 1881; 44, 1884), von Clausius bereits vollständig entkräftet worden sind (*Bull. de l'acad. royale de Belg.*, 3. Ser., 11, 173, 1886).

Horstmann.

Ueber die Messung der Verbrennungswärme der Aether einiger organischer Säuren als Mittel zur Bestimmung der Bildungswärme dieser Säuren von W. Louguinine (*Ann. chim. phys.*, 6. Ser., 8, 128; vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 44; XIX, Ref. 47). Aus der beobachteten Verbrennungswärme der Aether berechnet Verfasser die Verbrennungswärme der betreffenden Säuren, indem er annimmt, dass erstere um rund 2 Cal. grösser sei, als die Summe der Verbrennungswärmen von Säure und Alkohol zusammengenommen. Er empfiehlt diesen Weg bei Säuren, welche sich schwierig rein darstellen oder verbrennen lassen.

Horstmann.

Notiz über die Uebersättigung der Salzlösungen von Ch. Tomlinson (*Phil. mag.* 21, 417). Verfasser unterstützt die Ansicht von Nicol (*diese Berichte* XVIII, Ref. 398), wonach die übersättigten Lösungen wasserfreie Salze enthalten sollen.

Horstmann.

Chemisches Verhalten des Eisens im magnetischen Felde von Ed. L. Nichols (*Silliman Journ.* 31, 272). Verfasser löst pulverisirtes Eisen in verdünnten Säuren in einem Becherglase, welches auf dem Pole eines Elektromagneten steht, und beobachtet, welchen Einfluss die Erregung des Magneten auf den Verlauf der Reaction und auf die dadurch bewirkte Temperatursteigerung ausübt. Es ergab sich im Wesentlichen, dass bei der Auflösung des Eisens in Königswasser oder in Salpetersäure im magnetischen Felde die Temperatur der Lösung

rascher und höher steigt, und dass sogleich rothe Dämpfe von salpetriger Säure auftreten, auch wenn Concentration und Anfangstemperatur so gewählt sind, dass unter gewöhnlichen Umständen nur Wasserstoff entwickelt würde. Mit Salzsäure und Schwefelsäure zeigen sich weniger deutliche Unterschiede. Die Auflösung nichtmagnetischer Metalle (Kupfer in Salpetersäure) scheint durch den Magneten nicht beeinflusst zu werden.

Horstmann.

Ueber die Beziehung von chemischer Energie und Stromenergie galvanischer Elemente von Hans Jahn (*Ann. Phys. Chem.*, N. F. 28, 21). Bekanntlich ist neuerdings die lange geltende Ansicht umgestossen worden, dass die Energie, welche die in einem galvanischen Elemente vor sich gehenden chemischen Prozesse liefern können, gleich sei der Energie des erzeugten elektrischen Stromes. Es wurde experimentell nachgewiesen, dass die Stromenergie bald kleiner, bald aber auch grösser sein kann, als die verfügbare chemische Energie; der Ueberschuss wird in Form von Wärme abgegeben oder aufgenommen (vergl. namentlich Braun, *Ann. Phys. Chem.* N. F. 5, 182, 1887; 16, 561; 17, 593, 1882). Zu demselben Ergebniss gelangte auch Helmholtz (*Gesammelte Abhandlungen* II, 958) durch theoretische Betrachtungen, welche von den Grundsätzen der Thermodynamik ausgingen. Helmholtz zeigte, dass die Stromenergie nur dann gleich der chemischen Energie sein könne, wenn die elektromotorische Kraft des betreffenden Elementes sich nicht mit der Temperatur ändert. Wenn aber die elektromotorische Kraft mit steigender Temperatur zunimmt, so muss neben der chemischen Energie noch Wärme zur Erzeugung des elektrischen Stromes verwendet werden; im umgekehrten Falle dagegen muss ein Theil der chemischen Energie als Wärme abgegeben werden. Dieser Satz ist von Czapski (*Ann. Phys. Chem.*, N. F. 21, 209, 1884) und von Gockel (*ebendas.* 24, 618, 1885) geprüft und bestätigt worden. Doch fehlten zur quantitativen Bestätigung geeignete thermochemische Daten, welche den Wärmerwerth der chemischen Prozesse in den untersuchten Elementen genauer zu bestimmen gestatteten. Der Verfasser hat deshalb für einige Combinationen alle nöthigen galvanometrischen und calorimetrischen Messungen direct ausgeführt, nämlich für Kupfer, Kupfersulfat — Zink, Zinksulfat (Daniell'sches Element); für Kupfer, Kupferacetat — Blei, Bleiacetat; für Silber, Silberacetat — Zink, Zinkchlorid (Warren de la Rue'sches Element) bei verschiedener Verdünnung; und endlich für Silber, Silberbromid — Zink, Zinkbromid. Die zweitgenannte Combination liefert mehr Stromenergie als dem chemischen Prozesse entspricht, und ihre elektromotorische Kraft steigt mit der Temperatur. Gleiches scheint in geringerem Grade auch von dem Daniell'schen Elemente zu gelten. Die übrigen Combinationen geben einen Theil ihrer chemischen Energie als Wärme ab, und ihre elektromotorische

Kraft sinkt mit steigender Temperatur. Die Resultate bestätigen in qualitativer wie auch in quantitativer Beziehung vollständig den Helmholtz'schen Satz.

Horstmann.

Ueber die Aufnahme des Quecksilberdampfes durch Platinmohr von T. Ihmori (*Ann. Phys. Chem.*, N. F. 28, 81). Vermittelt der früher beschriebenen Wage (vergl. *diese Berichte* XIX, Ref. 280; dieselbe giebt mit Spiegelablesung einen Ausschlag von ca. 30 Skalentheilen für ein Decimilligramm Belastung) konnte der Verfasser die Aufnahme von Quecksilberdampf durch Metalle verfolgen. Am stärksten saugt Platinmohr den Quecksilberdampf ein; 0.3 g hatten in fünf Stunden bei 17° mit abnehmender Geschwindigkeit 0.0021 g aufgenommen. Durch Erhitzen auf 340° wurde die Absorptionsfähigkeit des Platinmohrs nicht wieder hergestellt, sondern weiter vermindert. Platinblech zeigte nach einer Stunde keine merkliche Gewichtszunahme; ebenso Goldblech und Messingblech. Silber dagegen absorbirte in Blechform deutlich Quecksilberdampf, und mehr noch fein vertheiltes Silber, jedoch nicht so stark wie Platinmohr. — Durch Platinmohr wird die Spannung der Quecksilberdämpfe soweit vermindert, dass die spectroscopischen Quecksilberlinien, wenn auch nicht vollständig verschwinden, so doch bedeutend abgeschwächt erscheinen. Verfasser konnte daher versuchen, die Spannung des Quecksilberdampfes bei gewöhnlichen Temperaturen durch Wägung zu controliren. Die erhaltenen Zahlen sind beträchtlich kleiner als die von Regnault und von Hagen, und nähern sich den von Hertz angegebenen (*Ann. Phys. Chem.*, N. F. 17, 193, 1882).

Horstmann.

Ueber die Dichte der verflüssigten atmosphärischen Luft und ihrer Bestandtheile und über die Atomvolumina des Stickstoffs und Sauerstoffs von S. Wroblewski (*Compt. rend.* 102, 1010—1012). Die Dichte des flüssigen Sauerstoffs lässt sich ausdrücken durch die Formel $d = 1.212 + 0.00428 T - 0.0000529 T^2$, wenn d die auf Wasser von 4° bezogene Dichte und T die absolute Temperatur angiebt; die Formel gilt nur für die Temperaturen von -118° , wo die Dichte des Sauerstoffs 0.6, bis zu -200° , wo die Dichte unter 0.02 m Druck 1.24 beträgt; das Atomvolumen des Sauerstoffs liegt also unter 14 und ist nicht, wie Dumas annahm, gleich 16. Für Stickstoff wurde beobachtet:

Temperatur	Druck	Spannung des gesättigten Dampfes	Dichte gegen Wasser von 4°	Ausdehnungscoefficient
-146.5°	38.45 Atm.	32.2 Atm.	0.4522	—
-153.7	30.65 >	20.7 >	0.5842	0.0311
-193	1.00 >	1.0 >	0.83	0.007536
-202	0.105 >	0.105 >	0.866	0.004619.

Das Atomvolumen des Stickstoffs ist also in der Nähe des Erstarrungspunktes (-203°) nahezu gleich 15.5. Die Dichte der flüssigen Luft lässt sich, da ihre Zusammensetzung sich beständig ändert (vgl. diese Berichte XVIII, Ref. 311), weder unter Atmosphärendruck, noch im Vacuum bestimmen; bei -146.6° und 45 Atm. zeigte sich die Dichte 0.6, während sich aus den Dichten der Componenten 0.59 berechnet.

Gabriel.

Ueber Sättigungscapacität und Atomgewicht von J. R. Rydberg (*Oefvers. of Kongl. Vet. akad. förh.* 1885, 69). Man hat wohl die Zusammensetzungs-Form der Verbindungen der verschiedenen Elemente als eine mit steigendem Atomgewicht periodisch veränderliche Eigenschaft erkannt, nicht aber die Zahl der Verbindungen, welche die verschiedenen Grundstoffe mit einem und demselben anderen Element eingehen können. Verfasser hat alle Oxyde von der allgemeinen Formel R_2O_n (auch halbirt und vervielfacht), sowie die weniger bekannten, von der Formel R_4O zusammengestellt und findet, dass in der That auch die Anzahl der Oxyde, welche die Elemente bilden, sich mit dem Atomgewicht periodisch verändert. Die Minima nehmen die Elemente Be, B, Al, Si, Sc, Zn, Ga, Y, Zr, Cd, In, La, Yb, Th, ein, welche alle nur einen Oxyd bilden. Sie gehören alle der II., III. und IV. Gruppe. Die Maxima befinden sich in der Mitte zwischen zwei Minima, in der Gruppe VII oder in der Nähe dieser, nämlich bei den Elementen N, Cl, V, Cr, Mn, Br, Mo, Ru, J, Os. Für die Schwefel- und Haloïdverbindungen giebt Verfasser keine tabellarische Zusammenstellung, giebt aber an, dass auch die Anzahl dieser Verbindungen der verschiedenen Elemente als eine periodische Function des Atomgewichts deutlich hervortritt. Doch sind die Maxima bei den Sulfiden im Vergleich mit denen der Oxyde etwas vorgerückt. Betreffs der übrigen, von dem Verfasser gemachten Schlussfolgerungen, sowie seiner Speculationen über die Ursache der Periodicität sei auf die Abhandlung verwiesen.

Hjelt.

Einige Schwefelverbindungen des Baryums von V. H. Veley (*Chem. Soc.* 1886, 369—379; vgl. auch diese Berichte XVII, 529 Ref.). Baryummonosulfid. Reines Baryumhydroxyd wurde in einem Strome von Schwefelwasserstoff auf 200° erhitzt. Ein weisses, amorphes Pulver wurde erhalten, welches sowohl durch die Gewichtszunahme und die Bestimmung des ausgeschiedenen Wassers, als auch gemäss der Analyse sich als Baryummonosulfid, BaS , erwies. Dasselbe ist in Wasser löslich, färbt an der Luft sich allmählich gelb und erhitzt sich mit concentrirter Schwefelsäure bis zum lebhaften Glühen. — Baryumhydrosulfid, $Ba(SH)_2 \cdot 4H_2O$. Baryumhydroxyd wurde in einer Atmosphäre von Wasserstoff bei 100° bis zur Sättigung gelöst,

das Wasserstoffgas durch reinen, sauerstofffreien Schwefelwasserstoff verdrängt und bei einer Temperatur von 60—70° das Durchleiten mehrere Tage ohne Unterbrechung fortgesetzt. Aus der Lösung scheiden sich bei Abkühlung in einer Kältemischung Büschel von harten, spiessigen Krystallen aus, die in Alkohol unlöslich sind. Durch Analyse wurde die oben angeführte Formel ermittelt. Schöne giebt an, dass Baryumhydrosulfid unter 260° keinen Schwefelwasserstoff entwickle. Verfasser constatirte, dass die krystallisirte Verbindung in einem Strome sorgfältig gereinigten Wasserstoffgases bereits bei 50° C. Schwefelwasserstoff abgibt, dass diese Entwicklung bedeutend schwächer werde, sobald die Krystalle alles Wasser verloren haben, und dass erst bei Rothgluth aller Schwefel entfernt werde. Eine gesättigte Lösung des Hydrosulfids nimmt in der Wärme Schwefel auf, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff; die Lösung wird dunkelroth und scheidet nach weiterer Aufnahme von Schwefel erst gelbrothe, dann nach Abkühlung rothe Krystalle aus, welche namentlich nach der Formel $\text{BaS}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ — aus der Analyse berechnet sich $4\text{BaS}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ — zusammengesetzt sind. Die rothe Lösung wird durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt. — Bildung des Baryumthiocarbonats. Das wasserfreie Baryumsulfid und das Hydrosulfid absorbiren Schwefelkohlenstoff ebenso wenig wie die entsprechenden Calciumverbindungen; feuchtes Baryumsulfid und das krystallisirte Hydroxyhydrosulfid nehmen dampfförmigen Schwefelkohlenstoff auf. Das Thiocarbonat konnte nicht rein zur Analyse gewonnen werden.

Schertel.

Untersuchungen über das Uran; III. Abhandlung von Clemens Zimmermann (*Ann.* 232, 273—324; aus dessen Nachlass herausgegeben von Georg Alibegoff und Gerhard Krüss; vergl. *diese Berichte* XVI, 388). Verfasser hat das Atomgewicht des Urans, für welches die früheren Bestimmungen Werthe von 233.5 bis 256.56 ergeben haben, von neuem bestimmt und zwar durch Ueberführung des Urandioxydes (UO_2) in Uranoxydoxydul (U_3O_8). Zu dem Ende hat er zuerst umfangreiche Untersuchungen (p. 283—299) über die Beständigkeit des Oxyds, U_3O_8 , sowie über die eventuelle Existenzfähigkeit eines intermediären Oxyds, U_2O_5 (Péligot's schwarzes Uranoxydoxydul), angestellt und ist zu folgenden Resultaten gelangt: 1) U_3O_8 ist nur dann absolut beständig, wenn es im Sauerstoffstrom erhitzt war und in demselben erkaltete. 2) Wird U_3O_8 an der Luft geglüht und rasch erkaltet, so verliert es eine kleine, wechselnde Menge Sauerstoff, welche sehr zunimmt, wenn die Erkaltung in einem indifferenten Gase geschieht. 3) In indifferentem Gase wie Stickstoff oder Kohlensäure geglüht, wird U_3O_8 allmählich vollständig in UO_2 übergeführt. 4) Péligot's schwarzes Oxyd ist ein wechselndes Gemisch von U_3O_8 mit UO_2 . 5) Die Farbe des

Präparates ist für die Reinheit des U_3O_8 nicht entscheidend, da es oft, obwohl von richtiger Zusammensetzung, völlig schwarz erscheint, doch ist sein Strich auf unglasirtem Porzellan stets grün. Verfasser schildert demnächst die Reindarstellung der zur Atomgewichtsbestimmung benutzten Uranverbindungen, sodann die Ausführung und Resultate der Versuche. Aus der Gewichtsvermehrung, welche beim Uebergang von $3 UO_2$ in U_3O_8 stattfindet, ergibt sich als Mittel von 10 Versuchen als Atomgewicht für U die Zahl 239.02 (max. 239.16, min. 238.89). Verfasser hat sodann Natriumuranacetat, $UO_2(C_2H_3O_2)_2 NaC_2H_3O_2$, sorgfältig rein dargestellt und nach dem Vorgange von Rammelsberg (*Pogg. Ann.* 66, 91) zur Atomgewichtsbestimmung benutzt, indem er es durch Glühen in Natriumuranat, $Na_2U_2O_7$, überführte und den dabei eintretenden Gewichtsverlust $= C_{12}H_{18}O_9$ ermittelte. Als Mittel von 4 Versuchen ergab sich für U die Zahl 238.90 (C = 11.97, O = 15.96, Na = 22.995 gesetzt). Schliesslich wurden Versuche begonnen über die Beständigkeit der Ueberuransäure (Fairley, *diese Berichte* IX, 948) und ihre Verwerthung zur Atomgewichtsbestimmung des Urans, aus denen sich ergibt, dass 1) das Hydrat, $UO_4 \cdot 4H_2O$, nicht als bestimmte Verbindung anzusehen ist, und dass 2) die Verbindung $UO_4 \cdot 2H_2O$ sehr hygroskopisch, beim Trocknen zersetzlich und daher für die Atomgewichtsbestimmung durch vollständige Analyse kaum brauchbar erscheint; dagegen ist sie zur indirecten Atomgewichtsbestimmung verwendbar, indem man das Verhältniss von $UO_3 : O$ ermittelt. Das Uran wurde durch Ueberführung in U_3O_8 (durch Glühen), der Sauerstoff durch Stehenlassen mit Jodkalium und Salzsäure in der Kälte (Titration des abgeschiedenen Jods; UO_3 ist unter diesen Umständen ohne Wirkung auf KJ) bestimmt. Diese Versuche sind nicht abgeschlossen.

Gabriel.

Ueber die Atomgewichte des Kobalts und des Nickels von Clemens Zimmermann (*Ann.* 232, 324—347; aus des Verfassers Nachlass herausgegeben von Georg Alibegoff und Gerhard Krüss). Die vom Verfasser benutzte Methode der Atomgewichtsbestimmung ist im Wesentlichen die von Russel (*Ann.* 126, 330) benutzte; sie besteht darin, dass die beim Glühen verschiedener Kobaltverbindungen entstehenden Kobaltoxyde durch Erhitzen in indifferenten Gasen (Stickstoff oder Kohlensäure) zunächst in reines Kobaltoxyd (CoO) und darnach durch Wasserstoff in Metall übergeführt werden. Verfasser findet auf diese Weise für Co die Zahl 58.74 (Mittel aus 10 Versuchen) und für Ni die Zahl 58.56 (aus 11 Versuchen), wenn man O = 15.96 setzt. Die vorliegenden Resultate, welche unter Anwendung grösserer Substanzmengen (3—10.7 g) und sorgfältigst gereinigten Materials (bezüglich der Reinigungsmethoden vgl. das Original),

ferner unter Benutzung der gleichen Methode für beide Metalle gewonnen wurden, zeigen also, dass die beiden Atomgewichte nicht gleich gross sind, wie vielfach angegeben wird. Es mag noch erwähnt werden, dass die aus sauren Lösungen reiner Kobaltsalze durch Quecksilberoxyd fallenden Niederschläge nach heftigem Glühen an der Luft nahezu die Zusammensetzung Co_3O_4 (Gehalt des Co_3O_4 an CoO , berechnet 93.35, gefunden 93.97 pCt.) zeigten. Die Bestimmung des Kobalts durch Wägung eines derartigen Co_3O_4 genügt also den gewöhnlichen analytischen Ansprüchen. — Die mangelhaften resp. unrichtigen Angaben über Kobalto- resp. Nickeloxyd verbessert Verfasser etwa wie folgt: Kobaltooxyd ist hellbraun, unmagnetisch, wird durch Erhitzen schwarz, ändert an der Luft sein Gewicht nicht, giebt mit Salzsäure von der Dichte 1.085 resp. 1.185 eine rosa resp. blaue, mit Salpetersäure (1.315), Schwefelsäure (1.315), Essigsäure (1.065), Ueberchlorsäure (1.155) und Weinsäure allmählich eine rosa Lösung mit Oxalsäure rasch ausfallendes rosa Oxalat, wird durch Ammoniak (0.95) nicht verändert, durch warme Salmiak- oder Rhodanammoniumlösung (13procentig) in eine tiefblaue, beim Erkalten rothe, und durch concentrirte Kali- oder Natronlauge in eine tiefblaue Lösung übergeführt, welche durch Verdünnung resp. beim Stehen Kobalto- resp. Kobaltihydroxyd abscheidet. Nickelmonoxyd ist hellgrün, unmagnetisch, in der Hitze tief gelb, löst sich in erwärmter concentrirter oder verdünnter, etwas in kalter concentrirter Salzsäure, ferner in Salpetersäure (1.32) nur beim Erwärmen, in warmer conc. resp. verdünnter Schwefelsäure langsam resp. schwer, in warmer Ueberchlorsäure (1.155) langsam und ist in Essigsäure (1.065), Chlor- und Rhodanammonium nicht löslich, wird von Natronlauge nicht verändert, giebt mit Kaliumhydrosulfat eine braune, beim Erkalten gelbe, in Wasser mit grüner Farbe lösliche Schmelze.

Gabriel.

Ueber die Zersetzungsprodukte der Unterphosphorsäure; secundäres Hydrat von A. Joly (*Compt. rend.* 102, 1065—1068). In Berührung mit wenig Mutterlauge wurden die Krystalle des normalen Hydrates $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ im trockenen Vacuum bald trübe, die Flüssigkeitsmenge vermehrte sich und nach einigen Tagen zeigte sich am Boden des Gefässes ein krystallinischer Niederschlag, welcher nach der Formel $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt zu sein schien, allein bei wiederholten Versuchen eine nicht constante, dem normalen Hydrat sich nähernde Zusammensetzung aufwies; die Substanz ist unter gleichen Bedingungen wie das von Sängler beschriebene Hydrat, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$, (*diese Berichte* XIX, Ref. 232) entstanden: Letzteres ist wahrscheinlich ein partiell entwässertes Hydrat, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, oder ein Gemisch von $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$.

Gabriel.

Ueber definite Verbindungen der Salzsäure mit Chlorzink von R. Engel (*Compt. rend.* 102, 1068—1071). Leitet man Salzsäuregas in Chlorzinklösung und wirft von Zeit zu Zeit Zinkstückchen hinein, so scheiden sich, wenn die Lösung bei 25° die Dichte 2 zeigt und die Lösung auf 0° erkaltet wird, zerfliessliche Rhomboëder von der Formel $2\text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ aus; bei weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff in die Mutterlauge fällt zunächst noch dieselbe Verbindung und dann ein Körper $\text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ in Nadeln aus; letzterer geht an trockener Luft in erstere über. Gabriel.

Ueber die Reaction zwischen Ammoniak und Chromylchlorid von Samuel Rideal (*Chem. Soc.* 1886, 367—369). Der braune Körper, welcher sich bildet wenn die Dämpfe von Chromylchlorid in trockenes Ammoniakgas geleitet werden, besteht nach Schröder aus Chromstickstoff, Cr_3N_4 . Nach den Versuchen des Verfassers dagegen verläuft die Reaction nach folgendem Schema: $3\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 8\text{NH}_3 = 6\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CrO}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2$. Schertel.

Ueber die Verbindungen der Phosphorsäure mit Titansäure, Zirkonerde und Zinnsäure von P. Hautefeuille und J. Margottet (*Compt. rend.* 102, 1017—1019). Phosphorsäuretrihydrat löst beim Erhitzen 2 pCt. Titansäure oder Zirkonerde und etwas mehr Zinnsäure auf; diese Lösung scheidet, gleichgültig ob sie rasch und langsam entwässert wird, nur Octaëder oder Würfeloctaëder ab, welche auf Zusatz von 2—3 Hundertstel Alkali in messbarer Grösse erhalten werden, die Formel $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{TiO}_2$ resp. $\text{P}_2\text{O}_5\text{ZrO}_2$ resp. $\text{P}_2\text{O}_5\text{SnO}_2$ aufweisen, also der Siliciumverbindung (vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 601) entsprechend zusammengesetzt sind, aber nicht, wie diese, in verschiedenen Krystallformen, auftreten. Gabriel.

Wirkung der Vanadinsäure auf Ammoniaksalze von A. Ditte (*Compt. rend.* 102, 1019—1022; s. a. *diese Berichte* XIX, 332). Aus der (dunkelrothen) Lösung der Vanadinsäure in warmer Ammoniumphosphatlösung scheiden sich nach einigen Stunden dunkel granatrothe Krystalle von $4\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ab; die von letzteren getrennte Mutterlauge giebt beim Einengen zunächst noch die nämliche Verbindung und alsdann grünlich-gelbe Prismen von $2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Eine Lösung von gelbem Ammoniumtrivanadat in Ammoniumphosphat liefert beim Einengen gelbe, kleine Krystalle von $3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. — Wird Ammoniumarseniat mit überschüssiger Vanadinsäure gekocht, so scheidet die hell orangegelbe Lösung beim Erkalten citronengelbe Blättchen von $2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ab. In analoger Weise wurden aus Ammoniummolybdat resp. -wolframat erhalten seiden-glänzende Nadeln von $2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ resp. dunkel-

rothe Octaëder von $V_2O_5 \cdot 5WO_3 \cdot 2(NH_4)_2O \cdot 10H_2O$; Ammoniumbijdodät resp. -oxalatlösung ergaben gelbe Blättchen von $2V_2O_5 \cdot 5J_2O_5 \cdot 3(NH_4)_2O \cdot 20H_2O$ resp. gelbe, klinorhombische Prismen von $3V_2O_5 \cdot 4C_2H_2O_4 \cdot 8(NH_4)_2O \cdot 12H_2O$.

Gabriel.

Krystallographische Untersuchungen über Verbindungen der seltenen Erdmetalle von C. Morton (*Oefvers. of Kongl. Vet. akad. förh.* 1885, 189). Es sind vom Verfasser folgende Didymverbindungen untersucht worden: Didymethylsulfat, Didymsulfat, Didymselenat, Didymcarbonat, Ammoniumdidymselenat, Kaliumdidymselenat, Ammoniumdidymsulfat und Didympropionat. Ueber einige dieser Verbindungen liegen frühere Bestimmungen vor, sie weichen aber etwas von den jetzt erhaltenen ab, welches dadurch erklärt werden kann, dass die früheren untersuchten Didympräparate Samarium enthielten.

Hjelt.

Holmiumerde (oder Soret's Erde X) enthält mindestens zwei metallische Elemente von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 102, 1003—1004). Verfasser hat die fragliche Erde durch hundertfältige Fractionirungen mittelst Ammoniak und Kaliumsulfat in 2 Erden geschieden, von denen die eine, welche weiterhin Holmiumerde genannt wird, die Banden 640.4 und 536.3 zeigt, während die andere die Banden 753 und 451.5 aufweist; das in letzterer enthaltene Element wird Dysprosium (Dy, von *δυσπρόσιτος*, schwer zugänglich) genannt. Bei der Fractionirung mit Kaliumsulfat und Alkohol enthalten die ersten Niederschläge wesentlich Terbium, dann fallen Dysprosium, Holmium und schliesslich Erbium. Vergl. auch das folgende Referat.

Gabriel.

Ueber Dysprosium von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 102, 1005—1007). Das Absorptionsspectrum des Dysprosiums weist folgende, ihrer Lage nach annähernd bestimmte Streifen auf: 804 (?), 756.5 (= Soret's 753), 475, 451.5 und 427.5.

Gabriel.

Bemerkungen zu Berthelot und André's Mittheilung »über Gehalt und Bestimmung des Ammoniaks im Boden« von Th. Schloesing (*Compt. rend.* 102, 1002—1003; vergl. *diese Berichte* XIX, Ref. 336). Verfasser bemerkt, dass er sein Verfahren der Ammoniakbestimmung nicht zur Untersuchung von Ackerböden empfohlen habe. Er bestreitet ferner, »dass feuchte Ackererde die Neigung zeigt, das Ammoniak ihrer Ammoniaksalze beständig an die Atmosphäre abzugeben; das Gegentheil sei richtig, und zwar sowohl für trockene wie für feuchte Erden, wenigstens für den Fall, dass selbige, wie die vom Verfasser untersuchten, nur 5—20 mg Ammoniak

(nicht 77.8 und 118.25 mg wie zwei von Berthelot und André geprüfte) pro 1 k enthielten.

Gabriel.

Magnesiumsulphydrat zur Darstellung von reinem Schwefelwasserstoffgas von George Sisson jun. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 5, 210). Magnesiumsulphydrat kann durch Zersetzung des leicht darstellbaren Calciumsulphydrates mit Chlormagnesium dargestellt werden. Die Mischung giebt beim Erwärmen Schwefelwasserstoffgas frei.

Schertel.

Zur Frage über die Hainstädter Thone von C. W. Blomstrand (*Journ. f. prakt. Chem.* (2) 33, 483—488; s. a. *diese Berichte* XIX, Ref. 133). Verfasser zeigt, dass die Hainstädter Thone keine Spuren von seltenen Erden enthalten, und beschreibt seine erfolglosen Versuche, die Erscheinungen hervorzurufen, von welchen Dr. Strohecker in seiner Abhandlung berichtet.

Schertel.

Ein neues Arsenikmineral von Igelström (*Oefvers. of. Kongl. Vet. akad. förh.* 1885, 257). Verfasser beschreibt ein neues schwedisches Mineral, genannt Polyarsenit, welches ein wasserhaltiges Manganoxydarsenat ist und die Zusammensetzung $\text{Mn} \left\{ \text{AsO}_4 \right\} \text{Mn}(\text{OH})$ besitzt.

Hjelt.

Beiträge zur Chemie des Meerwassers von Axel Hamberg (*J. f. pr. Chemie* (2) 33, 433—463). (Siehe *diese Berichte* XIX, Ref. 133.) II. Ein Apparat zur Bestimmung des Stickstoffgases und der Kohlensäure im Meerwasser. Der Apparat gestattete das Auskochen und die Analyse der absorbirten Gase an Bord des Schiffes. In dem aufgesammelten Gemenge wurde die Kohlensäure durch Kalilauge, der Sauerstoff durch Pyrogallussäure bestimmt. Hinsichtlich des letzteren Gases kann man von dem Apparate jedoch keine zuverlässigen Resultate erwarten, da das sauerstoffhaltige Wasser mit Quecksilber in Berührung steht, wobei Bildung von Quecksilberoxydul eintritt. Eine Beschreibung des Apparates und seiner Handhabung kann nur mit Benutzung einer Zeichnung gegeben werden. — III. Ueber das Stickstoffgas des Meerwassers. Der Stickstoffgehalt in einem Tiefwasser ist derselbe, den dieses Wasser aufgenommen hat, als es sich zuletzt an der Oberfläche befand. Die Absorptionscoëfficienten des Meerwassers für Stickstoff nach den Bestimmungen von Tornöe und von Dittmar, sowie die des reinen Wassers, welche Bunsen und auch Dittmar ermittelt haben, sind nicht übereinstimmend. Verfasser hat deshalb mit seinem Apparate neue Bestimmungen ausgeführt, bei welchen die Absorption und das Auskochen in demselben Gefässe vorgenommen wurde.

Die Ergebnisse waren:

	Procente Salz	Cubikcentimeter Stickstoffgas im Liter bei 0°	Diff.	Cubikcentimeter Stickstoffgas im Liter bei 0°	Diff.	Cubikcentimeter Stickstoffgas im Liter bei 0°
a	0.0000	19.139	3.995	15.144	2.516	12.628
b	1.7784	16.713	3.259	13.454	2.135	11.319
c	2.6580	15.732	3.003	12.729	1.979	10.750
d	3.5126	14.839	2.793	12.046	1.811	10.235

Der Einfluss der Temperatur und des Salzgehaltes auf die Stickstoffabsorption erscheint sonach als bedeutend. Die Menge der von reinem Wasser bei der Temperatur t absorbirten Cubikcentimeter Stickstoff ergibt sich nach den Versuchen des Verfassers aus der Formel $19.139 - 0.48616 t + 0.009301 t^2 - 0.00006353 t^3$. Aehnliche Formeln wurden für Wasser von verschiedenem Salzgehalte berechnet, und die daraus sich ergebenden Stickstoffvolumina tabellarisch und graphisch mitgetheilt. — IV. Von der Kohlensäure im Meerwasser. Nach den Untersuchungen von Tornöe ist die Kohlensäure des Meerwassers ganz und gar an Basen gebunden und kann daher nur aus dem angesäuerten Wasser durch Kochen vollständig ausgetrieben werden. Ebenso zeigte Schlösing (*Compt. rend.* 90, 410), dass die Kohlensäure im Meerwasser zu einem beinahe vollständigen Bicarbonat gebunden sei. Verfasser versuchte den Kohlensäuregehalt von Wasserproben, welche in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt waren, nach der Rückkehr von der Reise zu bestimmen. Es gelang jedoch nicht, bestimmte Schlüsse über die Variationen der Kohlensäure zu gewinnen. Besondere Versuche lehrten die Ursache in dem Umstande erkennen, dass das Meerwasser bei gleichem Salzgehalte und gleicher Alkalinität verschiedene Mengen Kohlensäure binden könne je nach der Temperatur. Zur Bestimmung der Alkalinität wurden je 200 ccm Meerwasser mit Schwefelsäure angesäuert, in einem Strome kohlensäurefreier Luft ausgekocht und mit Natronlauge zurücktitrirt. (Bei einem Salzgehalte von 3.482 pCt. war die Alkalinität äquivalent 0.05093 g neutral gebundener Kohlensäure.) Die Absorptionsversuche zeigten, dass eine Differenz von 10° in der Temperatur einer Differenz von 3—6 pCt. im Kohlensäuregehalte entsprechen. Daraus erklärt sich der grössere Reichthum der Polarwasser an Kohlensäure sowie die Beobachtung der französischen Expedition (1882 und 1883), dass die Luft in der Nähe des südlichen Eismeeres relativ niedrigen Kohlensäuregehalt besitze. — Die bereits von Tornöe und von Dittmar hervorgehobene Thatsache, dass das Meerwasser keine freie Kohlensäure besitze, weil das darin vorkommende Car-

bonat kein vollständiges Bicarbonat ist, wird vom Verfasser bestätigt, indem seine Absorptionsversuche zeigten, dass, wenn die Kohlensäurespannung so niedrig wie in gewöhnlicher Luft ist, das Meerwasser niemals so viel Kohlensäure zu binden vermag, als dem vollständigen Bicarbonate entspricht. Doch muss es für diese Spannung als völlig gesättigt angesehen werden. Durch eine besondere Versuchsreihe wird dargethan, dass der relative Gehalt an Kohlensäure im Meerwasser, d. h. das Verhältniss zwischen gebundener Kohlensäure und Alkalinität, mit der Verdünnung wachse. Verfasser sucht durch eingehende Discussion diese Thatsachen aus den chemischen Massenwirkungen zu erklären.

Schertel

Organische Chemie.

Ueber die β -Sulfopropionsäure von Theodor Rosenthal (*Ann.* 238, 15—38). 33 g β -Jodpropionsäure (aus Glycerinsäure und Jodphosphor) werden mit Ammoniak neutralisirt, mit 25 g Ammoniumsulfid versetzt, die Mischung einige Stunden zum Sieden erhitzt, mit Baryt zur Vertreibung des Ammoniaks gekocht und nach Ausfällung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure (das Baryumcarbonat muss wiederholt ausgekocht werden) eingedampft; es krystallisirt β -sulfopropionsaurer Baryt, $C_3H_4SO_5Ba + 5H_2O$, welcher sich in ca. 12 Theilen heissem und (auf wasserfreies Salz berechnet) in 154.3 17° warmem Wasser lösen, und bei 120—130 wasserfrei sind. Die sehr hygroskopische freie Säure schmilzt bei 68—69° und löst sich auch ziemlich leicht in Alkohol. Salze: $C_3H_4SO_5K_2 + 1H_2O$ (Prismen, bei 150° wasserfrei); $C_3H_4SO_5K + 1H_2O$ (Nadeln, bei 200° noch nicht ganz wasserfrei); $C_3H_4SO_5Na_2 + 1H_2O$ (undeutlich krystallinische Masse, bei 250° wasserfrei); $C_3H_4SO_5(NH_4)_2 + 4H_2O$ (strahlig krystallinisch); $C_3H_4SO_5(NH_4)$ (Prismen); $C_3H_4SO_5Sr + 5H_2O$ (derbe Prismen); $C_3H_4SO_5Ca + 1H_2O$ (kleine Krystalle, bei 230° noch nicht ganz wasserfrei) und unter Umständen $C_3H_4SO_5Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$; $C_3H_4SO_5Mg + 4H_2O$ (Prismen); $C_3H_4SO_5Zn + 4H_2O$ (krystallinische Masse); $C_3H_4SO_5Mn + 4H_2O$ (dem vorigen ähnlich); $C_3H_4SO_5Pb$ (körnige Krystalle); $C_3H_4SO_5Cd + 1H_2O$ (kurze Prismen, bei 130° wasserfrei); $C_3H_4SO_5Cu$ (grüne Nadelchen);

$C_3H_4SO_5Ag_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (grosse Tafeln); $C_3H_5SO_5Ag + \frac{1}{2}H_2O$ (kompakte Krystalle). Zum Vergleich wurden die folgenden Salze der α -Sulfopropionsäure dargestellt, welche sämtlich leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich sind: $C_3H_4SO_5K_2 + 1H_2O$ (körnige Krystalle); $C_3H_4SO_5(NH_4)_2 + 1H_2O$ (Spiesse); $C_3H_4SO_5Cd + 2H_2O$ (undeutlich krystallinische Körner); $C_3H_4SO_5Ag_2$ (kleine Nadeln). — Durch Einwirkung von β -sulfopropionsaurem Natrium oder der freien Säure auf Phosphorsuperchlorid wurde ein nicht ohne Zersetzung destillirbares, nicht rein darstellbares Chlorid als eine ölige, beim Erkalten erstarrende Masse gewonnen, welche von Wasser langsam zersetzt wird und wahrscheinlich die Zusammensetzung $COCl \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot SO_2Cl$ aufweist: versetzt man sie nämlich mit Alkohol, so erhält man unter Salzsäureentwicklung ein Oel, dessen grössere Hälfte zwischen $160-170^\circ$ destillirt, aber nicht einheitlich ist, da der entstandene Aethylester der Chlor- α -sulfopropionsäure bei der Destillation theilweise in Chlorpropionsäureester übergeht. — 1 Molekül Silber- β -sulfopropionat wurde mit Sand und etwas weniger als 2 Molekülen Jodäthyl unter Zusatz von Aether gemischt und 6 Stunden auf 100° erhitzt: es resultirte der Diäthyläther der Sulfosäure als ein nicht unzersetzt destillirendes Oel. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure geht das rohe Chlorid der Sulfosäure (s. o.) in Lovén's β -Thiomilchsäure (*diese Berichte* 17, Ref. 320) über. — Addition von Alkalidisulfiten an Acrylsäure, Acrolein und Allylalkohol. 5 g Acrylsäure (aus β -Jodpropionsäure und Bleioxyd) wurde mit Ammoniak neutralisirt und mit saurem Ammoniumsulfid in geringem Ueberschuss versetzt, die Mischung einige Stunden erhitzt, von Ammoniak durch Kochen mit Baryt und dann vom überschüssigen Baryt durch Kohlensäure befreit und eingedampft: es war lediglich β -sulfopropionsaurer Baryt entstanden (s. o.), die Reaction ist also nach folgendem Schema verlaufen: $CH_2 : CH \cdot CO_2 \cdot NH_4 + HSO_3(NH_4) = NH_4 \cdot SO_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot NH_4$. — Acrolein verbindet sich unter starker Wärmeentwicklung mit Natriumdisulfid, man muss die Mischung daher mit Eis kühlen; nach einigen Tagen schiessen farblose Prismen von der Formel $C_3H_6O_7Na_2S_2 + 4H_2O$ an; dieses Salz gab bei der Oxydation mit ammoniakalischer Silberlösung β -Sulfopropionsäure (Nachweis durch das Barytsalz) und nicht die (α -)Säure von Hofmann und Buckton (vergl. dagegen M. Müller (*diese Berichte* 6, 1441), hat also die Constitution $(MSO_3)CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH)(MSO_3)$, und nicht $CH_3 \cdot CH(MSO_3) \cdot CH(MSO_3)OH$. Durch 8stündige Digestion von Allylalkohol und Ammoniumsulfid bei 100° wurde Allylsulfonsäure gebildet; wahrscheinlich ist sie aus zunächst entstandener Oxypropansulfosäure (vergl. Müller l. c.) durch Wasserabspaltung hervorgegangen.

Gabriel.

Die Wirkung der Hitze auf flüssige Paraffine von L. M. Norton und C. W. Andrews (*Americ. Chem. Soc.* VIII, 1—9). Die Versuche wurden mit möglichst reinen Substanzen ausgeführt. Normales Hexan, bei 68° siedend, wird in Rothgluth in Aethylen, Propylen, Buten, Amylen, Hexylen, Benzol und durch Brom nicht absorbirbare Gase zerlegt. Durch besonderen Versuch wurde ermittelt, dass die Reaction bei etwa 600° beginne; eine bei 700° verlaufende Operation lieferte neben viel unzersetztem Hexan Propylen, Butylen, Amylen, Hexylen, Buten und durch Brom nicht absorbirbare Gase, aber keine Spur von Benzol. — Isohexan, aus Gasolin mit dem Siedepunkte 64°, zerfiel bei Rothgluth in Aethylen, Propylen, Butylen, Amylen, Hexylen, Buten und Gase, die mit Brom sich nicht verbinden. Das hier erhaltene Tetrabrombutan hatte den Schmelzpunkt 107.5° und krystallisirte in perlgänzenden Blättchen; die aus Hexan erhaltene isomere Verbindung schmolz bei 112° und krystallisirte in farblosen Nadeln. — Normales Pentan lieferte unter gleichen Umständen Aethylen, Propylen, Buten, Spuren anderer ungesättigter Kohlenwasserstoffe, ferner die durch Brom unabsorbirbaren Gase.

Schertel.

Notiz über die freiwillige Polymerisation flüchtiger Kohlenwasserstoffe bei gewöhnlicher Temperatur von H. E. Roscoe (*Ann.* 182, 348—352. Siehe diese Berichte 18, Ref. 619).

Gabriel.

Ueber die Zersetzungsproducte des Chloroforms bei Rothglühhitze von W. Ramsay und Sydney Young (*Journ. Soc. Chem. Ind.* V, 232—233). Bassett hat Chloroform durch rothglühende Röhren geleitet und dabei sechsfach gechlortes Benzol erhalten, welches er für identisch mit Julin's Chlorkohlenstoff erklärte (*Zeitschr. f. Chem.* (2), 3, 732). Doch schmilzt der letztere bei 175° und siedet bei 200°, während Hexachlorbenzol den Schmelzpunkt 231° und den Siedepunkt über 300° besitzt. Die Verfasser constatirten durch Wiederholung der Versuche Bassett's, dass bei denselben zwei feste Körper gebildet werden, die durch Krystallisation aus heissem Aceton getrennt werden können. Der flüchtigere, in Blättern krystallisirende ist Hexachloräthan, der andere in Nadeln krystallisirende Hexachlorbenzol. Daneben entsteht auch etwas Tetrachloräthylen.

Schertel.

Ueber die Gährung der Citronensäure von Francis Watts (*Journ. Soc. Chem. Ind.* V, 215—218). Frischer Citronensaft liefert ein neutrales Destillat; nach mehrtägigem Stehen bedeckt sich der Saft mit *Saccharomyces mycoderma* und nun erhält man saure und alkoholische Destillate. Dieselben enthielten Essigsäure, Aethylalkohol und vermuthlich Propyleitrat, sämmtliche Bestandtheile in äusserst geringen Mengen. Weitere Untersuchung ergab, dass durch die Ent-

wicklung des *Saccharomyces* die Citronensäure nicht in nichtflüchtige Säuren gespalten, sondern unter Aufnahme von Sauerstoff direct in Kohlensäure und Wasser gespalten werde.

Schertel.

Sozolsäure oder Phenol-*o*-sulfosäure von Serrant (*Compt. rend.* 102, 1079—1082). Verfasser preist die Vorzüge der Phenol-*o*-sulfosäure gegenüber dem Phenol und der Salicylsäure und ersetzt die frühere Bezeichnung Aseptol (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 506) durch den Namen Sozolsäure (von σωζω, ich rette).

Gabriel.

Ueber Condensationsproducte der Aldehyde und ihre Derivate. IV. Abhandlung: Tiglinaldehyd und seine Derivate von A. Lieben und S. Zeisel (*Monatsh. f. Chem.* 7, 53—74). (Vergl. die vorläufige Mittheilung in *diesen Berichten* XIV, 932; siehe auch *ebendas.* XVI, 786 und 2500.) Acetaldehyd und Propionaldehyd werden zu gleichen Molekülen vermischt und mit einem gleichen Volumen 27.7procentiger Natriumacetatlösung 24—30 Stunden auf 100° erwärmt. Aus der bei 115—120° siedenden Fraction des Reactionproductes lässt sich α - β -Dimethylacrolein oder Tiglinaldehyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)\text{COH}$, isoliren, eine durchdringend riechende Flüssigkeit vom (corr.) Siedepunkt 115.8° bei 738.9 mm Druck, welche sich in circa 40—50 Theilen Wasser löst und mit Natriumbisulfid eine krystallinische Verbindung liefert. Der Tiglinaldehyd geht durch Reduction mit Eisenfeile und 50procentiger Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur in einen Amylalkohol, in α - β -Dimethylallylalkohol oder Tiglylalkohol, und in einen Valeraldehyd über; letzterer siedet bei 90—92° unter 742.8 mm Druck und ist identisch mit dem von Herzig durch Reduction des Guajols (*diese Berichte* XV, 1085) erhaltenen; das bei 125—135° siedende Gemisch von Amyl- und Tiglylalkohol wurde mit Wasser und Brom gekocht und darauf destillirt. Dabei destilliren der Amylalkohol und der aus dem Tiglylalkohol entstandene Tiglinaldehyd über, während das aus einem anderen Theile des Tiglylalkohols entstandene Pentenylglycerin, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, im Rückstande bleibt. Der erhaltene Amylalkohol siedet bei 128.6—129° (128.7°) unter 744 mm (742.3 mm) Druck, ist inactiv, bildet ein Acetat vom Siedepunkte 141.6° bei 741.5 mm Druck, ein Bromid vom Siedepunkte 116.5—118° bei 753.9 mm Druck, liefert bei der Oxydation mit Chromsäuremischung Methyläthylketon (Siedepunkt 77° bei 742.6 mm Druck), ferner Kohlen-, Ameisen-, Essig- und eine Valeriansäure (Siedepunkt 175.9° bei 744.3 mm Druck), welche sich zu Methyläthoxyessigsäure (Schmelzpunkt 64° bis 66°, nach der Sublimation 68.5—69°), oxydiren lässt, also Methyläthyläthyläthol, d. i. Methyläthylcarbinol, CH_3 .

$\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}$. — Das Pentenylglycerin (s. o.) ist dickflüssig, mit Wasser mischbar und siedet bei $157.3-159.3^\circ$ ($163.4-165.4^\circ$) unter 23—24 mm (30 mm) Druck; das daraus erhältliche Pentenyltriacetin, $\text{C}_5\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$, ist dickflüssig, wasserunlöslich und siedet gegen 270° unter theilweiser Zersetzung. — Durch Oxydation mittelst Sauerstoffs (vgl. die analogen Versuche mit Methyläthylacrolein, *diese Berichte* XVI, 788) bei gewöhnlicher Temperatur geht Tiglin-aldehyd in Tiglinsäure, Essig-, Ameisen- und Kohlensäure, ferner in mit Wasserdampf nicht flüchtige Säuren (und Methyläthylketon?) über.

Gabriel.

Ueber das Verhalten von substituirten Harnstoffen gegen Acetessigäther von Robert Behrend (*Ann.* 233, 1—15). Ueber das Product der Einwirkung von Phenylharnstoff resp. Sulfoharnstoff resp. Guanidin auf Acetessigäther vgl. *diese Berichte* XIX, 219. — Wird Carbanilsäureäther mit Wasser übergossen und mit Brom versetzt, so entsteht *p*-Bromcarbanilsäureäther, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{Br}$, vom Schmelzpunkte 81° ($84-85^\circ$ nach Dennstedt, *diese Berichte* XIII, 229), welcher mit alkoholischem Kali *p*-Bromanilin liefert — *p*-Nitrocarbanilsäureäther, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$, entsteht, wenn man die ätherische Lösung des Carbanilsäureäthers mit salpetriger Säure sättigt: er bildet lauge. gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 127° , löst sich leicht in Alkohol und Aether, sehr wenig in Petroleumäther, gar nicht in Wasser und Alkalien, und liefert, mit Kali gekocht, *p*-Nitrophenol. Wird die alkoholische Lösung des Nitroäthers mit 2 Theilen Zinn und dann allmählich mit 25procentiger Salzsäure versetzt und gekocht, so krystallisirt beim Erkalten das Zinndoppelsalz des Amidocarbanilsäureäthers, $(\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$; der Amidocarbanilsäureäther selbst schmilzt bei $73-74^\circ$ und bildet Nadelchen oder compacte Krystalle, welche sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser lösen. — Diphenylharnstoff und Acetessigäther (zu 10 g) vereinigen sich zum Theil, wenn man sie mit etwas Aether einige Stunden auf $140-150^\circ$ im Rohr erhitzt: beim Öffnen entweicht Kohlensäure, das neben unverändertem Harnstoff (3 g) vorhandene ölige Reactionsproduct (9.8 g) hat die Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$, welches sich mit Alkali völlig zu Anilin und Alkalicarbonat umsetzt, analog durch Säuren zerfällt, und gewiss die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{NC}_6\text{H}_5\text{CONHC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ besitzt.

Gabriel.

Ueber Verbindungen des Chinons mit Phenolon von Ph. de Clermont und P. Chautard (*Compt. rend.* 102, 1072—1075). Durch Einwirkung überschüssigen Chloracetyls auf Chinon und darauf folgende Destillation erhält man Phenylacetat, während im Kolben

Acetylchlorhydrochinon, $C_6H_3Cl(OH)(OC_2H_3O)$, verbleibt, welches in Nadelbüscheln oder rechtwinkligen Prismen vom Schmelzpunkt 62° auschiesst. Analog dem Chlor- wirkt Bromacetyl. — Aus einer ätherischen, äquimolekularen Mischung von Brenzcatechin und Chinon krystallisiren in 24 Stunden braunrothe, dunkelgrüne, bei 153° schmelzende Nadeln von Brenzcatechinchinon, $C_6H_4(OH) \cdot O_2 \cdot C_6H_4(OH)$. Nach Wichelhaus (*diese Berichte* V, 846) aus Pyrogallol und Chinon (dabei entsteht u. a. Kohlensäure) bereitetes Pyrogallochinon erwies sich identisch mit dem Purpurogallol, welches durch Oxydation des Pyrogallols entsteht; beide haben die Formel $C_{20}H_{16}O_9$ (nicht $C_{18}H_{14}O_8$ resp. $C_{18}H_{14}O_9$) und liefern dasselbe Tetraacetylproduct; Verfasser behalten den Namen Pyrogallochinon bei und stellen dafür die Formel $C_{10}H_6(OH)_2 \cdot O_2 \cdot O \cdot O_2 \cdot C_{10}H_6(OH)_2$ auf; die Substanz ist viel beständiger als die übrigen Verbindungen des Chinons mit Phenolen. Phlorochinon, $C_{18}H_{14}O_6$, schiesst aus einer ätherischen Lösung von 2 Molekülen Phloroglucin und 1 Molekül Chinon in rechtwinkligen, roth resp. grün und braun erscheinenden Tafeln an.

Gabriel.

Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Kohlenwasserstoffe von Alb. Colson und H. Gautier (*Compt. rend.* 102, 1075—1077). Wie im Toluol, *p*- und *o*-Xylol (vergl. *diese Berichte* XIX, Ref. 291), greift Phosphorpentachlorid im Durol die Seitenketten früher als den Kern an. Erhitzt man nämlich 5 g Durol 4—5 Stunden mit 32 g Pentachlorid auf 185 — 195° , so erhält man bei nachheriger Destillation unter 0.01 m Druck die Hauptfraction von 200 — 220° , welche nach dem Abpressen und Waschen mit Aether und Ligroin bei 133 — 137° schmilzt, anscheinend die Verbindung $C_6H_2(CH_2Cl)_4$ darstellt und bei 175° an Wasser alles Chlor unter Bildung eines Harzes abgibt; in der Ligroinmutterlauge ist eine zähe Flüssigkeit, vielleicht $C_6H_2(CH_3)(CH_2Cl)_3$, enthalten. — Wird Aethylenchlorid 10 Stunden mit der zur Bildung des Tetrachlorids nöthigen Menge Phosphorsuperchlorid auf 190° erhitzt, so erhält man ein Trichlorid, $C_2H_3Cl_3$ (Fraction 121 — 133°), neben symmetrischem Tetrachlorid, $C_2H_2Cl_4$ (Fraction 133 — 146°); letzteres wird bei 175° in 8 Stunden nicht von reinem Wasser angegriffen, wohl aber, wenn das Wasser etwas Soda enthält.

Gabriel

Einwirkung von Cyankalium auf Dinitroanilin von E. Lippmann und F. Fleissner (*Monatsh. f. Chem.* 7, 95—98). In eine alkoholische Lösung von 1 Molekül Dinitranilin ($NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$; Schmp. 180°) lässt man eine Lösung von 1 Molekül Cyankalium allmählich einfließen, wobei die Flüssigkeit in's Kochen geräth und Ammoniak entwickelt; nach längerem Stehen scheidet sich das unreine Kaliumsalz des Dinitroamidophenols ab, dessen Bildung.

durch die Gleichung $C_6H_3(NO_2)_2NH_2 + H_2O + O = C_6N_3(NO_2)_2HO + NH_3 + O = C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)(OH) + H_2O$ zu geben ist; der Sauerstoff rührt her von dem Theile des Dinitroanilins, welches verharzt. (Vergl. diese Berichte XIX, Ref. 26.) Das Dinitroamidophenol stellt braunrothe Krystalle dar, schmilzt bei 225° , ist in Wasser und Chloroform sehr schwer und in Alkohol und Aether leichter löslich, liefert ein Baryumsalz in seidenglänzenden, gelben Nadeln, ein Kaliumsalz als gelbrothen Niederschlag und zerfällt beim Kochen seiner alkalischen Lösung in Ammoniak und Dinitroresorcin vom Schmelzpunkt 145° .

Gabriel.

Ueber das Cyanhydrin des Nitrosodipropylanilins von A. Mandl (*Monatsh. f. Chem.* 7, 99—104). 50 g Dipropylanilin (Sdp. $240\text{--}242^\circ$) wurden mit 100 g concentrirter Salzsäure und 400 g Wasser gelöst und langsam und unter Kühlung mit 21.5 g 99procentigem Natriumnitrit versetzt; darnach fällt man unter Kühlung das bald erstarrende, smaragdgrüne Nitrosodipropylanilin mittelst Soda aus; es ist leicht in den üblichen Lösungsmitteln löslich, schmilzt bei 42° , zerfällt durch Kochen mit Lauge in Nitrosophenol und Dipropylamin, krystallisirt asymmetrisch ($a : b : c = 0.5759 : 1 : 0.2767$; $\xi = 81^\circ 25'$, $\eta = 85^\circ 16'$, $\zeta = 89^\circ 36'$; 100, 010, 110, 110, 101, 101, 010, 110, 101) und bildet ein hellbraunes, krystallinisches Platinsalz. 1 Molekül der Nitrosoverbindung wird mit 1 Molekül Cyankalium in alkoholischer Lösung einige Zeit gekocht, dann zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Weingeist gelöst, mit Cyankalium versetzt und die Operation wiederholt. Den Rückstand wäscht man mit Wasser und fügt Alkohol hinzu, wodurch beim Stehen rubinrothe, asymmetrische Krystalle anschliessen ($a : b : c = 0.8068 : 1 : 1.9993$; $\xi = 96^\circ 27'$, $\eta = 95^\circ 52'$, $\zeta = 81^\circ 28'$; 001, 101, 101, 011, 011); selbige stellen das Cyanhydrin, $C_{25}H_{37}N_5O_2$, dar, schmelzen bei 140° , lösen sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, Aether, leicht in heissem Alkohol und Chloroform, gehen bei der Reduction mit Zink und Säure in Ammoniak, Ameisensäure und offenbar Dipropylphenylendiamin über und haben die Constitutionsformel $[(C_3H_7)_2N \cdot C_6H_4]_2N_2O_2 : N : C : H$.

Gabriel.

Untersuchungen über Strychnin, II. Abhandlung von W. F. Loebisch und P. Schoop (*Monatsh. f. Chem.* 7, 75—94). Im Anschluss an ihre früheren Versuche (diese Berichte XIX, Ref. 29) haben Verfasser (18 g) Xanthostrychnol, welches aus Nitrostrychnin und alkoholischer Kalilauge entsteht, in (80 ccm) Salzsäure und (100 ccm) Wasser mit (20 g) Stanniol reducirt und dabei im Wesentlichen Amidostrychnin (Schmp. 275°) erhalten. Letzteres (3 g) geht durch dreistündiges Erhitzen auf $150\text{--}170^\circ$ mit (8 ccm) Essigsäureanhydrid in Acetylamidostrychnin, $C_{21}H_{21}N_2O_2NHC_2H_3O + H_2O$, über,

[30*]

welches aus Alkohol in quadratischen Täfelchen anschießt, bei 205° (uncorr.) schmilzt, bei 150° wasserfrei wird und krystallisirte Salze bildet. — Durch Kochen mit verdünnter oder beim Stehenlassen mit concentrirter Salzsäure wird Xanthostrychnol in Nitrostrychnin zurückverwandelt, und zwar findet dabei lediglich eine Wasserabspaltung statt, denn Xanthostrychnol hat die Formel $C_{21}H_{21}N_2O_2 \cdot NO_2 + 2H_2O$ (nicht $C_{21}H_{21}N_2O_2NO_2$), wie die Analyse der aus dem Kaliumsalz, $C_{21}H_{21}(NO_2)N_2O_2 + 2KOH$ (nicht $C_{21}H_{21}(NO_2)N_2O_2K_2$), mittelst Kohlensäure abgetrennten Verbindung zeigte. Durch Erhitzen kann das angelagerte Wasser aus dem Xanthostrychnol nicht so leicht, wie durch Säuren, wieder entfernt werden. Tröpfelt man in aufgeschlämmtes Xanthostrychnol Barytwasser, bis sich eine Probe in kochendem Wasser löst, und lässt die wässrige Lösung erkalten, so scheidet sich ein saures Barytsalz, $(C_{21}H_{21}N_2O_2 \cdot NO_2)_2 \cdot 2H_2O \cdot Ba(OH)_2$, in citronengelben Krystallwarzen aus. — Aehnlich dem Nitrostrychnin bildet das Strychnin ein Hydrat, welches Verfasser Strychnol, $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot 2H_2O$, nennt; zu dem Ende wurden 30 g Strychnin mit 30 g Natriumalkoholat in 150 ccm absolutem Alkohol eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, die Lösung mit 50 ccm Wasser versetzt, der Alkohol grösstentheils verjagt, das aufschwimmende Oel isolirt, in Wasser gelöst und aus dieser Lösung durch Kohlensäure ein schwach gelber Niederschlag ausgefällt, welcher zur Reinigung mit 100 ccm concentrirter Ammoniaklösung unter Einleiten von Ammoniakgas gelöst und dann durch einen Luftstrom wieder ausgeschieden wurde; das auf diese Weise gewonnene Strychnol bildet kleine, keilförmige Spiesse, giebt mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure nicht mehr die Strychninreaction, sondern wird mit Schwefel- und Salpetersäure (salpetrige Säure) intensiv carminroth; durch höhere Temperatur kann man ihm nicht derart Wasser entziehen, dass Strychnin regenerirt würde; dagegen gelingt die Rückbildung von Strychnin (Schmp. 278°) durch Kochen mit verdünnten Säuren oder beim Stehen mit concentrirter Schwefelsäure. Strychnol ist leichter oxydirbar als Strychnin, reducirt ammoniakalische Silberlösung und färbt sich durch Bromwasser weinroth, dann dunkel kirschroth, schliesslich indigoblau. Durch Erhitzen mit wässriger Kalilauge wird Strychnin nicht in Strychnol verwandelt. — Als man Strychnin in 5 Theile schmelzendes Kali eintrug, liessen sich neben jasminähnlich riechenden Dämpfen (Chinolin?) Indol (vergl. H. Goldschmidt, *diese Berichte* XIX, 1977) und Buttersäure nachweisen. — Eine alkoholische Strychninlösung giebt bei der Reduction mit Natrium eine alkaliumlösliche, amorphe Substanz (Dihydrostrychnin?). Schliesslich wurde aus Strychnin durch 4stündiges Erhitzen mit 10 ccm concentrirter Schwefelsäure und 10 ccm Wasser bei 100° eine bei 270° schmelzende, und durch 4stündiges Erhitzen mit 20 Theilen 25procentiger Salzsäure bei 100° eine bei 272° schmel-

zende Base gewonnen; durch längere Einwirkung der Salzsäure entstand eine ölige, bald erstarrende Base.

Gabriel.

Bezüglich Boutroux's Mittheilung »über eine saure Gährung der Glucose« bemerkt Maumené (*Compt. rend.* 102, 1038—1039), dass Boutroux's Oxygluconsäure (*diese Berichte* XIX, Ref. 347) mit Hexepinsäure identisch sei, da letztere mit Bleizucker ebenfalls einen (anfangs) flockigen Niederschlag gebe. Nach Boutroux soll nämlich Oxygluconsäure zum Unterschied von der Hexepinsäure mit Bleiacetat einen flockigen Niederschlag bilden.

Gabriel.

Studien über Butter von E. Duclaux (*Compt. rend.* 102, 1022—1024). Verfasser fand in 8 verschiedenen reinen guten Butterarten: 10.72—14.00 pCt. Wasser, 85.31—88.30 pCt. Fett, 0.11 bis 0.3 pCt. Milchzucker, 0.45—1.56 pCt. Casein und Salze; das Fett enthielt 2.00—2.26 pCt. Capronsäure und 3.38—3.65 pCt. Buttersäure. Das Aequivalentverhältniss beider Säuren betrug also etwa 2. Vielleicht übt die Jahreszeit einen Einfluss auf die Zusammensetzung der Butter (vgl. auch das folgende Referat).

Gabriel.

Ueber das Ranzigwerden der Butter von E. Duclaux (*Compt. rend.* 102, 1077—1079) (vgl. das vorangehende Referat). Das Fett einer der vorangehend (l. c.) untersuchten Butterproben enthielt die Glyceride der Stearin- (Margarin-, Oel-) Säure resp. der Buttersäure, resp. der Capronsäure resp. der Capryl- (und Caprin-)säure zu 93, resp. 4.4, resp. 2.5, resp. 0.1 pCt. Das Ranzigwerden der Butter besteht in einem Zerfall der Glyceride, wird nicht durch Mikroben bewirkt, durch Wasser begünstigt, durch Säuregehalt mehr als durch Alkalinität beschleunigt, durch Salz und Borax verzögert. Die Glyceride zersetzen sich dabei nicht gleich schnell, sondern am leichtesten das Butyrin, dann das Caproin, darnach die Glyceride der höheren Säuren. Das Ranzigwerden tritt langsam ein, wird aber durch Mikroben, Luft und Licht beschleunigt. — Etwas freie Buttersäure ist nach Chevreul auch in ganz frischer Butter enthalten; bei 0.005—0.010 g der Säure pro 1 kg ist sie nicht erkennbar, und kann auf Geschmack und Geruch vorthellhaft wirken; bei 0.02—0.03 g macht sie sich eben unangenehm bemerkbar; in sehr alter Butter fand man 1—1.5 g Buttersäure pro K.

Gabriel.

Physiologische Chemie.

Ueber die Bildung der Oxalsäure in Pflanzen. — Studie über Rumex acetosa (Sauerampfer) von Berthelot und André (*Compt. rend.* 102, 995—1001). Mit Hilfe der früher (*diese Berichte* XVIII, Ref. 584) beschriebenen Methode haben die Verfasser die während verschiedenen Phasen des Wachstums in den verschiedenen Theilen von Rumex acetosa auftretenden Mengen löslicher und unlöslicher Oxalsäure bestimmt. Die trocknen Samen enthielten 0.05 pCt., die (getrockneten) Pflanzen am 8. Juni $\frac{1}{7}$, am 26. Juni $\frac{1}{10}$, am 27. September 0.0316 des Trockengewichtes Oxalsäure. Dabei hatte die absolute Menge der Säure vom 8—26. Juni um $\frac{1}{7}$ zugenommen und sich auch noch in der Zeit vom 26. Juni bis 27. September vermehrt. Die Oxalsäure bildet sich in den Blättern viel reichlicher als in Stamm und Wurzeln der Pflanzen: Die Blätter (vom 23. October) sind ferner sehr reich an stickstoffhaltigen (eiweissartigen) Materien, aber frei von Nitraten, da letztere in den Blättern, den Organen der Reduction, stets verschwinden. Auch die Oxalsäure scheint daher einer (unvollständigen) Reduction der Kohlensäure ihren Ursprung zu verdanken. Nun atmen die Pflanzen für 1 Volumen absorbirter Kohlensäure 1 Volumen Sauerstoff aus, die Grundgleichung ist also: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$; soll aus CH_2O Oxalsäure entstehen, so wird nach der Gleichung $2\text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + \text{H}_6$ Wasserstoff disponibel, d. h. es werden neben Oxalsäure Stoffe entstehen müssen, die wasserstoffreicher sind als die Kohlenhydrate, $(\text{CH}_2\text{O})_x$: Derartige Stoffe sind die Eiweisskörper, deren beobachtete Menge in der That (unter Zugrundelegung obiger Gleichung) mit der Quantität der Oxalsäure harmonirt (vergl. auch das folgende Referat).

Gabriel.

Ueber die Bildung der Oxalsäure in Pflanzen. Verschiedene Pflanzen von Berthelot und André (*Compt. rend.* 102, 1043—1049). Verfasser haben Amaranthus caudatus, Chenopodium Quinoa und Mesembrianthemum crystallinum in ähnlicher Weise wie Rumex acetosa (vergl. vorangehendes Referat) untersucht und publiciren und besprechen die analytischen Resultate.

Gabriel.

Ueber den Einfluss von Glycerin, Zucker und Fett auf die Ausscheidung der Harnsäure beim Menschen von J. Horbaczewski und F. Kanéra (*Monatsh. f. Chem.* 7, 105—110). Die Versuche der Verfasser ergeben folgendes. Das mit der Nahrung eingenommene freie Glycerin steigert die Menge der im Organismus des Menschen sich bildenden Harnsäure; das mit Fettsäuren verbundene Glycerin

(Neutralfett) zeigt dagegen eine derartige Wirkung nicht. — Der Rohrzucker (wahrscheinlich auch andere Kohlehydrate) übt keinen directen Einfluss auf die Harnsäureentstehung im Körper aus, bedingt aber merkliche Verminderung der gebildeten Harnsäuremenge, die von der eiweissparenden Wirkung der Kohlehydrate abhängig und ihr proportional ist und nur solange dauert, als Rohrzucker eingenommen wird: mit dem Aussetzen des Rohrzuckers tritt nicht sofort normale Harnsäurebildung ein, sondern zunächst wird die ganze Harnsäuremenge abgeschieden, die durch die Zuckerwirkung zur Abcheidung nicht gelangte. — Neutralfette wirken auf die Harnsäurebildung im menschlichen Organismus ähnlich wie die Kohlehydrate, doch ist der Schlusseffect ein anderer: es wird nämlich auch durch das Fett weniger Harnsäure ausgeschieden, aber nach dem Aussetzen des Fettes erscheint sofort normale Harnsäureausscheidung, während die durch die Fettwirkung weniger ausgeschiedene Harnsäure gar nicht zur Abcheidung gelangt. — Das Glycerin vergrößert beim Menschen den Eiweissumsatz ähnlich wie beim Hunde.

Gabriel.

Zusammensetzung und relative Verdaulichkeit von Futterstoffen von E. F. Ladd (*Americ. Chem. Journ.* VIII, 47—51). Eine Anzahl verschiedener, genau analysirter Futterstoffe wurde mit Pepsinlösung und 0.2procentiger Salzsäure versetzt, auf 38—42° erwärmt und nach Ablauf gleicher Zeiten der Stickstoffgehalt des unverdauten Rückstandes bestimmt und die Resultate tabellarisch zusammengestellt. Es zeigte sich dabei, dass vom rohen Futtermittel mehr verdaulich ist, als vom gedämpften oder gekochten, und dass das Fett der letzteren theilweise in Aether unlöslich und durch Säuren oder Alkalien von der bei Rohfaserbestimmungen üblichen Stärke unangreifbar — durch Dämpfen verflüchtigt? der Ref. — geworden sei.

Schertel.

Ueber künstlichen Diabetes von J. v. Mering (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1885, 531). Nach Eingabe von Phloridzin tritt bei Hunden, die längere Zeit ausschliesslich mit Fleisch gefüttert werden, hochgradige Zuckerauscheidung im Harn auf, ohne dass das Allgemeinbefinden der Thiere verändert ist.

Herter.

Ueber das Verhalten des Guanins, Xanthins und Hypoxanthins bei der Selbstgährung der Hefe von Victor Lehmann (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 563—565). Beim Stehen unter Wasser bei Zimmertemperatur spalten sich aus der Hefe nur Spuren obiger Basen ab; wird nach 24stündigem Stehen bei 38—40° die Hefe sammt dem darüber stehenden Wasser mit Schwefelsäure 1/2 pCt. 3 Stunden im Papin'schen Topf gekocht, so lässt sich eine bedeutende Abnahme der Ausbeute an Hypoxanthin (+ Adenin) neben einer Zunahme von Guanin + Xanthin constatiren (vergl. Kossel, *diese Berichte* XV, 2923).

Herter.

Zur Frage der Fettresorption von Immanuel Munk (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 568—576). Verfasser widerlegt Aeusserungen von Landwehr (*diese Berichte* XIX, 258) über die Emulsion und Resorption des Fettes und über die Mitwirkung des Pankreassaftes bei der Emulsion, bei welcher das thierische Gummi Landwehr's als wesentlicher Factor nicht anzusehen ist.

Herter.

Eine Methode zur Bestimmung der relativen Pepsinmenge von Emil Schütz (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 577—590). Wird 1 g globulinfreies Eieralbumin in 100 ccm Salzsäure 0.2 bis 0.3 pCt. 16 Stunden lang bei 37.5° mit wechselnden Mengen Pepsin digerirt, so verhalten sich die gebildeten Peptonmengen wie die Quadratwurzeln aus den Pepsinmengen. Dieser von Huppert und Verfasser gefundene Satz wird durch Versuche begründet, in denen das Rotationsvermögen der Verdauungsflüssigkeiten für polarisirtes Licht (nach Abscheidung der nicht peptonisirten Eiweisskörper in Verbindung mit Eisenoxyd gemessen) sich entsprechend obigem Gesetz verhielt. Bei diesen Bestimmungen muss die Menge des angewandten Albumin constant sein, da nach Versuchen von Huppert und Verfasser die Menge des gebildeten Peptons innerhalb gewisser Grenzen der Menge des verwendeten Eiweiss proportional ist. Man kann Hammarsten's Albumin verwenden, welches, bei 40° eingedampft, sich aufbewahren lässt, aber doch nicht ohne zum Theil seine Löslichkeit in Wasser zu verlieren. Für praktische Versuche empfiehlt Verfasser nach Huppert 1 L Eiereiweiss mit 14 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.12) zu versetzen (zur Abscheidung von Globulin). Die filtrirte Flüssigkeit enthält in 10 ccm stets nahezu 1.06 g Albumin. Ihre Haltbarkeit kann durch Zusatz von 0.2 g Thymol¹⁾ pro Liter (in 1 ccm Alkohol gelöst) erhöht werden. 9.4 ccm

¹⁾ Die Unschädlichkeit dieses Zusatzes zeigt folgende Versuchsreihe, in welcher der Einfluss von der Verdauungsflüssigkeit zugesetztem Thymol auf das Rotationsvermögen der restirenden Peptonlösung verfolgt wurde:

Thymol	0	0.0025	0.005	0.010	0.050	0.100 g auf 100 ccm
$2\alpha_D$	— 74.9	75.7	75.4	75.9	57.4	39.9 Minuten.

In diesen wie in den übrigen Versuchen wurden die Verdauungsflüssigkeiten mit Natronlauge neutralisirt, mit Natriumacetat versetzt und so unter Neutralhaltung der Reaction mit einzelnen Portionen 15procentiger Eisenchloridlösung gekocht bis zur Entfernung des Eiweiss, dann auf 250 ccm gebracht, 200 ccm abfiltrirt und bis auf 40 ccm eingedampft. Enthält die Lösung Zucker — in frischem Eiereiweiss fand Huppert nach dem Vorgange von C. G. Lehmann 0.39 und 0.5 pCt. —, so wird aus einem Theil derselben das Pepton mit Phosphorwolframsäure entfernt und die für den Zucker beobachtete Drehung zu der des Peptons hinzugerechnet.

dieser Albuminlösung werden nach Zusatz von 0.25 g Salzsäure (HCl) und des zu prüfenden Pepsins (resp. der Pepsinlösung) zu 100 ccm verdünnt. Auf Grundlage der von Huppert und Schütz zu -65.3° bestimmten specifischen Drehung des Eieralbuminpeptons lassen sich absolute Peptonbestimmungen ausführen und auch die Menge des Pepsins in absoluten Werthen (Pepsineinheiten) ausdrücken. Unter einer Pepsineinheit versteht Verfasser die Pepsinmenge, welche unter obigen Verhältnissen 1 g Pepton bildet (*Prager Zeitschrift f. Heilkunde* 5, 401, 1884). Bei diesen Bestimmungen darf nur so viel Pepsin angewandt werden, dass die resultirende Peptonlösung nicht über 100 Minuten dreht, weil für kräftigere Pepsinlösungen obige Gesetzmässigkeit nicht mehr besteht.

Herter.

Einiges über die Eiweisskörper der Frauen- und der Kuhmilch von A. Dogiel (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 591 — 615). Dogiel weist nach, dass beim Enteiweissen der Milch nach Zusatz bekannter Peptonmengen mittelst der Eisenchloridmethode der Eisenniederschlag stets etwas Pepton zurückhält (auf je 100 ccm Endflüssigkeit bis 0.0054 g), welches demselben durch siedendes Wasser nur zum Theil entzogen werden kann. (Wässrige Peptonlösungen erleiden bei entsprechender Behandlung annähernd dieselben Verluste.) In diesen Versuchen wurde das Pepton colorimetrisch mittelst der Biuretreaction bestimmt, indem nach Hofmeister (l. c. 2, 288, 1878) der Farbenton der reinen Peptonlösung durch dahinter aufgestellten verdünnten Harn, manchmal mit etwas Pikrinsäure oder Lakmuslösung versetzt, dem des Milchfiltrats gleich gemacht wurde. Wurde 0.5 — 1 L frischer Frauen- oder Kuhmilch mit Eisenchlorid gekocht, das Filtrat nach Zusatz von $\frac{1}{10}$ Volum concentrirter Salzsäure mit Phosphorwolframsäure vollständig ausgefällt, der Niederschlag abfiltrirt, mit Schwefelsäure (1 : 20) ausgewaschen, in Natronlauge gelöst, die Lösung erst mit Chlorbaryum und dann mit Schwefelsäure ausgefällt und durch nochmaliges Kochen mit Eisenchlorid von allem durch Ferrocyankalium fällbaren Eiweiss befreit, so gab die restirende Flüssigkeit keine Biuretreaction mehr. Die Milch enthält also keine nachweisbaren Mengen von Pepton (Hofmeister, l. c.); was Schmidt-Mülheim (*diese Berichte* XV, 2751) als solches auffasste, waren nach Verfasser Reste von Eiweiss¹⁾. Verfasser bestätigt, dass in höherer Temperatur das Casein der Frauenmilch sowohl durch Salzsäure (Pfeiffer, *diese Berichte* XVI, 440)

¹⁾ *Materialien zur Erklärung der Eigenschaften der Frauen- und Kuhmilch.* Dissert. Moskau 1882 (russisch). Schmidt erwärmt auf 40° , im Uebrigen verfährt er wie Hoppe-Seyler.

als auch durch Essigsäure und Kohlensäure (J. Schmidt¹⁾) gut ausgefällt wird; wird die Frauenmilch auf den Salzgehalt der Kuhmilch gebracht, so fällt das Casein daraus fast so grobflockig wie aus letzterer. Frauencasein nach Pfeiffer-Schmidt mit Salzsäure und Kohlensäure gefällt und in eben hinreichender Menge Natronlauge gelöst, verhält sich folgendermassen. Alkohol giebt geringe Trübung, bei Gegenwart von Chlornatrium feinkörnigen Niederschlag; Tannin gallertigen Niederschlag, löslich in Natronlauge und Ammoniak, nicht in Säuren; Calciumchlorid in der Kälte Trübung, in der Siedehitze reichlichen, beim Erkalten bleibenden Niederschlag; Magnesiumsulfat in der Kälte sehr schwache Trübung, in der Hitze feinflockigen, beim Erkalten verschwindenden Niederschlag; Bleiacetat einen, im Ueberschuss unlöslichen, in Natronlauge sowie in Essigsäure löslichen, Kupfersulfat einen im Ueberschuss unlöslichen, in Natronlauge und in verdünnter Schwefelsäure löslichen Niederschlag; Silbernitrat eine im Ueberschuss unlösliche, in Ammoniak und in Essigsäure lösliche Fällung; Quecksilbernitrat und Quecksilberchlorid Niederschläge, unlöslich im Ueberschuss, löslich in Natronlauge und in Essigsäure; Eisenchlorid eine in Natronlauge lösliche, in Salzsäure selbst beim Kochen unlösliche Fällung. Das Kuhcasein verhält sich fast ebenso, nur scheint der Bleiacetatniederschlag ein wenig im Ueberschuss des Reagens, die Eisenchloridfällung etwas in heisser Salzsäure löslich zu sein. Natronalbuminat, aus coagulirtem Serumalbumin bereitet, giebt erheblich abweichende Reactionen. Neutrale Caseinlösungen zeigen beim Erhitzen eine Trübung, die bei 44° beginnt und beim Erkalten wieder verschwindet. Bei Verdauungsversuchen (ausgeführt nach Schütz, siehe vorhergehendes Referat) schienen Frauen- und Kuhcasein gleiche Peptonmengen zu liefern; übrigens schien in solchen vergleichenden Versuchen Kuhcasein gegenüber dem Albumin aus Pferdeblut auch keine Abweichung zu zeigen. In Verdauungsversuchen mit ganzer Milch lieferte die Frauenmilch durchgehends stärker drehende Peptonlösungen als die Kuhmilch.

Herter.

Notiz, betreffend die Bildung von Sulfaten in keimenden Erbsen von E. Schulze (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 616). Gelegentlich der Untersuchungen von Tammann (*diese Berichte* XIX, 261 R.) wird daran erinnert, dass O. Keller in einer späteren Publication (*Phytochemische Untersuchungen*, herausgegeben von Sachsse, Leipzig 1880, Heft 1, S. 38) seine ersten von Tammann citirten Angaben berichtigt hat.

Herter.

¹⁾ Ueber die von J. Schmidt in der Milch angegebene Hemialbumose hat Verfasser nähere Untersuchungen nicht angestellt.

Studien über Mucin¹⁾ und mucinähnliche Substanzen von Olof Hammarsten (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 86, 373—456). Verfasser machte seine Untersuchungen an *Helix pomatia*, und zwar in der kälteren Jahreszeit, da bei höherer Temperatur Mucinlösungen sich schnell zersetzen. Er trennte das Mucin des Mantels von dem des Fusses der Schnecke. Der Theil der Manteloberfläche, welcher beim Erzeugen des Winterdeckels (*Epiphragma*) wirksam ist, sondert einen durch Calciumcarbonat getrüben Schleim ab, dessen Secretion durch mechanischen Reiz verstärkt werden kann. Das so gewonnene frische Secret giebt an Wasser kein Mucin ab, doch verwandelt sich das darin enthaltene Mucinogen binnen kurzer Zeit in typisches Mucin, welches bei warmer Temperatur bald in eine durch Essigsäure nicht mehr fällbare Substanz übergeht. Verdünnte Kalilauge (0.01 pCt.) beschleunigt diese Umwandlungen. Zur Isolirung des Mucinogen wurde das Mantelsecret mit wenig Wasser gemischt und mit überschüssiger Essigsäure versetzt, der erhaltene Niederschlag mit verdünnter Essigsäure, Wasser, Natriumcarbonat 0.05 pCt., schliesslich wieder mit Wasser gewaschen (die zur Analyse dienenden Präparate ausserdem mit warmem Alkohol und Aether). Die so erhaltene Substanz unterscheidet sich von typischem Mucin durch ihre fast vollständige Unlöslichkeit in Natriumcarbonat 0.05 pCt., Schwerlöslichkeit in Natronlauge 0.1 pCt. sowie durch die Unlöslichkeit des Salpetersäureniederschlages im Ueberschuss des Fällungsmittels. (Das entsprechende Verhalten des Salzsäureniederschlages hat es in gewissem Grade mit dem unten beschriebenen Schneckenmucin gemein.) Im übrigen verhält es sich wie Mucin. Es giebt Xanthoprotein- und Biuretreaction, Millon's und Adamkiewicz's Reaction. Die Lösungen in Natronlauge 0.1 pCt. geben mit Essigsäure einen im Fällungsmittel unlöslichen Niederschlag; nach Zusatz von $\frac{1}{4}$ Volum gesättigter Chlornatriumlösung können sie mit Essigsäure neutralisirt oder schwach angesäuert werden, ohne sich zu trüben. Sie werden weder gefällt durch Siedehitze noch durch Ferrocyankalium oder Quecksilberchlorid, wohl aber durch Gerbsäure, Kupfersulfat, Quecksilberjodidjodkalium, Alaun. Die mit Natriumacetat versetzten und dann mit Essigsäure neutralisirten Lösungen werden von neutralem und basischem Bleiacetat reichlich gefällt. Digestion mit Speichel liefert keinen Zucker. Wird das Mantelsecret direct in Natronlauge 0.01 pCt. aufgefangen, so geht das darin enthaltene Mucinogen in typisches Mucin über, welches durch Essigsäure und durch Salzsäure aus der alkalischen Lösung niedergeschlagen wird. Der Salzsäureniederschlag löst sich im mässigen

¹⁾ Eine kleine Menge der Substanz oder ihrer Lösung, mit einem Gemenge von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 2 Vol. Eisessig zum Sieden erhitzt, färbt sich rothviolett.

Ueberschuss der Säure nicht auf. Bei der allmählichen Umwandlung der Mucinlösungen, welche ohne Fäulniss vor sich geht, bildet sich ausser einer durch Essigsäure noch fällbaren, aber feinflockiger ausfallenden und keine fadenziehenden Lösungen mehr gebenden Modification (a) eine peptonähnliche Substanz (b), welche, nach Ausfällung von (a) mittelst Essigsäure und Neutralisation der Lösung, durch Fällung mit Alkohol gewonnen werden kann. Sie löst sich in Wasser und wird durch Kochen nicht ausgefällt, auch nicht durch Mineralsäuren, Ferrocyanium, Metallsalze, Alaun, wohl aber durch Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Bleiacetat, Millon's Reagens; sie giebt die Biuret-, Xanthoprotein- und die Adamkiewicz'sche Reaction. Alle obigen Körper spalten beim Erhitzen mit Säuren eine reducirende Substanz ab; die Langsamkeit dieses Processes — beim Erwärmen auf dem Wasserbad mit Salzsäure oder Schwefelsäure 2—5 pCt. sind 3—5 Stunden erforderlich — zeigt, dass sie nicht etwa aus einem die Körper verunreinigenden Kohlehydrat entsteht. Durch Kalilauge 10—15 pCt. wird aus dem Mantelmucinogen bei Zimmertemperatur binnen 14 Tagen die Mutttersubstanz der reducirenden Substanz abgespalten, welche mit Landwehr's thierischem Gummi (*diese Berichte* XVI, 2935) identisch zu sein scheint. Wird die dünnflüssig gewordene alkalische Lösung mit Essigsäure schwach angesäuert, so fällt ein albuminatähnlicher Körper (Hoppe-Seyler), welcher beim Erhitzen mit Säuren keine reducirende Substanz liefert; fällbar durch Säuren und löslich im Ueberschuss derselben (doch nicht in überschüssiger Salpetersäure), fällbar durch Ferrocyanium in saurer Lösung, aussalzbar durch Natriumchlorid sowie durch Magnesiumsulfat. Das Filtrat lässt auf Zusatz von viel Alkohol einen flockigen Niederschlag (2) fallen, welcher nach dem Behandeln mit Alkohol und Aether über Schwefelsäure getrocknet in Wasser nur zum kleineren Theil löslich ist, nach weiterer Digestion in Kalilauge 15 pCt. aber in reichlicher Menge sich löst. Aus der wässrigen Lösung fällt Alkohol das thierische Gummi frei von stickstoffhaltigen Verunreinigungen, dextrogyr, nicht fällbar durch neutrales, wohl aber durch basisches Bleiacetat; es wird nicht durch Speichel, wohl aber durch heisse, verdünnte Schwefelsäure in eine reducirende, gährungsunfähige Substanz verwandelt. (Aus dem in Wasser unlöslichen Theil des Alkoholniederschlags wird durch Einwirkung von Kalilauge eine weitere Portion von thierischem Gummi gebildet, welcher durch Ausfällen der Lösung mit Salzsäure und Quecksilberjodidjodkalium bis auf Spuren von stickstoffhaltigen Verunreinigungen befreit werden kann.) Im Filtrat von obigem Alkoholniederschlag lässt sich neben abgespaltenem Ammoniak ein Körper nachweisen, der alle Reactionen des gewöhnlichen Peptons giebt, übrigens beim Erhitzen mit Säuren reducirende Substanz liefert. — Aus

dem Fuss der Schnecken erhielt Verfasser eine mit obigem Mantelmucin im wesentlichen übereinstimmende Substanz. Zur Darstellung des Fussmucins werden am besten die abgeschnittenen Füsse nach Abtropfen des Saftes zerkleinert, in Kalihydrat 0.01 pCt. höchstens zwei Stunden digerirt, die Lösung mit Salzsäure bis zu 0.1 pCt. versetzt, der sich ausscheidende Niederschlag mit Wasser gewaschen, wieder in verdünntem Kalihydrat gelöst, mit Salzsäure wieder ausgefällt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen (bei Fällung mit Essigsäure werden unreine Präparate erhalten). Das Fussmucin unterscheidet sich von dem Mantelmucin hauptsächlich dadurch, dass die Chlornatrium enthaltende Lösung desselben mit Säure nicht vollständig neutralisirt werden kann, ohne eine Fällung zu geben. Salpetersäure erzeugt in den Lösungen des Fussmucins einen im Ueberschuss unlöslichen Niederschlag, ebenso Quecksilberchlorid. Speichel zersetzt nicht binnen 24 Stunden; der mit Chlorwasserstoffsäure erhaltene Niederschlag wird durch Pepsin bei Körpertemperatur nicht gelöst. Das Fussmucin liefert thierisches Gummi, welches indessen von Verfasser nicht ganz rein erhalten wurde. Landwehr, *diese Berichte* XVI, 2934) hatte die übrigens neuerdings (ibid. XIX, 258) wieder verlassene Meinung ausgesprochen, dass das Mucin ein Gemenge eines Eiweissstoffes mit einem Kohlehydrat sei; Hammarsten weist die Unhaltbarkeit dieser Meinung nach. Gegen dieselben sprechen unter anderem die folgenden Analysen-Mittel:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Schwefel	Asche
Mantel: Mucinogen	50.30	6.84	13.62	1.71	0.33 pCt.
Mucin	50.34	5.84	13.47	1.79	0.61 »
Verändertes Mucin	50.35	6.79	13.66	1.60	0.33 »
Fuss: Mucin	50.45	6.70	13.66	1.60	1.017 »

Es geht daraus hervor, dass das Mucinogen dieselbe Zusammensetzung besitzt wie das Mucin [einschliesslich der nicht mehr fadenziehenden Modification¹⁾], dass das Mucin des Mantels sich in der Zusammensetzung von dem des Fusses nicht unterscheidet und dass diese reinen Präparate des Schneckenmucins mit dem Mucin anderer Provenienz nahe übereinstimmen. Sie unterscheiden sich von dem Mucin der Submaxillardrüse durch ihren grösseren Schwefelgehalt, ihre grössere Resistenz gegen Alkalien und ihre Unlöslichkeit in Salzsäure 0.1—0.3 pCt. Der niedrige Stickstoffgehalt, den die Autoren dem Schneckenmucin zuschreiben, erklärt sich durch

¹⁾ Bei weiterer Einwirkung der Kalilauge wurde ein stickstoffärmeres (13.10 pCt.) Präparat erhalten.

die Verunreinigung ihrer Präparate mit einem Glycoproteid, welches wie Mucin durch Essigsäure gefällt wird. Dieser Körper, welchen Verfasser aus der Eiweissdrüse von *Helix* darstellte, enthält Kohlenstoff 46.90 pCt., Wasserstoff 6.78 pCt., Stickstoff 6.08 pCt., Schwefel 0.62 pCt. Die sauer reagirende Asche (0.098 pCt.) besteht fast ganz aus Phosphorsäure und Calcium; ausser dem Phosphor der Asche berechnet Verfasser einen Gehalt von 0.47 pCt. Phosphor im Molekül. Dieser Körper liefert beim Sieden mit verdünnten Säuren reducirende Substanz. Er wird aus der frischen mit Sand verriebenen Drüse durch kurze Extraction mit destillirtem Wasser, Fällen des Wasserextracts mit Essigsäure (bis zu ca. 1 pCt.), baldiges Lösen der Fällung in Wasser unter Zusatz von etwas Alkali (bis zu neutraler Reaction) und wiederholte Fällung mit Essigsäure erhalten. Die neutralen oder schwach sauren Lösungen des Glycoproteids in Wasser (mit möglichst wenig Alkali) sind dünnflüssig; sie gerinnen in der Siedehitze nicht. Der Essigsäureniederschlag wird von 20 pCt. Essigsäure nicht in der Kälte, wohl aber in der Wärme gelöst. Gegenwart von Chlornatrium verhindert die Fällung durch Essigsäure. Der Salpetersäureniederschlag löst sich leicht im Ueberschuss des Fällungsmittels, ähnlich verhält sich der Salzsäureniederschlag. Die Lösungen werden nicht gefällt durch Magnesiumsulfat, durch Ferrocyankalium sowie Quecksilberchlorid mit Salzsäure, wohl aber durch Gerbsäure, Quecksilberjodidjodkalium, Alaun. Speichel ist ohne Einwirkung; Pepsinchlorwasserstoffsäure bildet nach einiger Zeit einen Niederschlag. Kalilauge spaltet die Substanz bei Zimmertemperatur in einen Eiweisskörper (Alkalialbuminat) und ein Kohlehydrat, ähnlich dem Dextrin, von Verfasser als thierisches Sinistrin bezeichnet. Zur Darstellung des letzteren wird eine Lösung von Glycoproteid einige Tage der Einwirkung von 5–10 pCt. Kaliumhydrat ausgesetzt, mit Salzsäure neutralisirt oder schwach angesäuert, die von dem ausfallenden Alkalialbuminat abfiltrirte Flüssigkeit mit Quecksilberjodidjodkalium und Chlorwasserstoffsäure ausgefällt und schliesslich durch überschüssigen Alkohol das Sinistrin niedergeschlagen. Zur Reinigung dient wiederholtes Ausfällen mittelst Alkohols aus der zunächst mit etwas Chlorwasserstoffsäure zu versetzenden wässerigen Lösung. Die Elementaranalyse ergab Kohlenstoff 43.10 und 43.23 pCt., Wasserstoff 6.29 und 6.26 pCt.; die Formel $2(C_{12}H_{20}O_{10}) + H_2O$ verlangt Kohlenstoff 43.24 und Wasserstoff 6.30 pCt. Die Substanz wird von Jod nicht gefärbt, von Speichel nicht saccharificirt; sie ist lävogyr. Die Lösungen werden gefällt durch basisches, nicht durch neutrales Bleiacetat; sie reduciren alkalische Kupferlösung nicht. Durch Behandeln mit 2 pCt. Schwefelsäure im Wasserbade geht das Sinistrin in einen syrupösen, ziemlich stark süss schmeckenden dextrogyren Zucker über, fast gar nicht in kaltem, sehr schwer in siedendem Alkohol

löslich, mit Hefe bei 40° wenigstens theilweise vergärend, Kupfer- und Wismuthlösungen reducirend¹⁾. — Die Schneckenleber enthält ein Nucleoalbumin, ähnlich dem Casein. Aus dem Wassereextract des Organs wird es durch Essigsäure gefällt, der ausgewaschene Niederschlag in möglichst schwach alkalischem Wasser gelöst, nochmals mit Essigsäure gefällt, wochenlang mit Alkohol von 70—80° C. ausgewaschen. Bei 110° getrocknet enthält dieses Nucleoalbumin Kohlenstoff 52.37, Wasserstoff 6.81, Stickstoff 14.33, Schwefel 1.06, Phosphor 0.42 pCt. Die Asche (2 pCt.) besteht neben etwas Kalk aus Eisen und Phosphorsäure. Eine sehr schwach sauer reagirende Lösung der nicht mit Alkohol behandelten Substanz gerinnt beim Sieden nicht; sie giebt mit Essigsäure eine Fällung, welche beim Sieden von mässigem, bei Zimmertemperatur erst von grossem Ueberschuss der Säure gelöst wird; der Chlorwasserstoffsäureniederschlag ist leicht löslich im Ueberschuss, der Salpetersäureniederschlag unlöslich; die Lösung wird gefällt durch Gerbsäure, Alaun, Kupfersulfat, neutrales Bleiacetat, Chlornatrium (bis zur Sättigung eingetragen). Die Lösung in Pepsinsalzsäure setzt nach einiger Zeit einen reichlichen 2.1 pCt. Phosphor enthaltenden Niederschlag ab (Nuclein). *Hertter.*

Die Fettbildung aus Kohlehydraten beim Hunde von Immanuel Munk (*Arch. f. pathol. Anat.* 101, 91—134). Die Möglichkeit der Fettbildung aus Kohlehydraten im Thierkörper wurde bisher nur für omnivore Säugethiere (Schwein) und Vögel (Gans, *diese Berichte* XVII, 585 R.) erwiesen; Verfasser suchte dieselbe auch für den carnivoren Hund²⁾ festzustellen. Eine ziemlich junge, fettarme Hündin von 37 kg Gewicht hatte während 31 Hungertagen 31 pCt. des Anfangsgewichtes und, wie Verfasser wahrscheinlich macht, ihr Körperfett bis auf einen ganz geringen Bruchtheil eingebüsst. Nun wurde dem Thier eine Kost gegeben, welche viel Kohlehydrat enthielt (bis zu je 250 g Stärke und Zucker täglich) neben wenig Eiweiss (200 g Fleisch) und dazu an 10 Tagen behufs Ersparung von Körpereiwiss je 100 g Leim. Am 25. Tag wurde es getödtet, nachdem die anfänglich eingetretene Gewichtszunahme in Folge von Diarrhoe aufgehört hatte. In einigen Organen wurden 937.1 g Fett

¹⁾ In der Leber gut genährter Exemplare von *Helix pomatia* fand Verfasser gewöhnliches Glycogen (in zwei Bestimmungen nach Brücke 1.75 resp. 1.72 pCt.), welches Landwehr darin vermisste. Landwehr hatte statt dessen ein Achrooglycogen gefunden, welches Verfasser nicht nachweisen konnte. Zum Nachweis des letzteren neben gewöhnlichem Glycogen diente die Eigenschaft, aus Mucinlösungen durch Essigsäure mit gefällt zu werden.

²⁾ Verg. Voit, *Ueber die Ursache der Fettablagerung im Thierkörper* 1883, 8.

(Aetherextract) vorgefunden, in dem Rest des Körpers 132.9 g angenommen und von dieser Gesamtmenge mindestens 960 g als neugebildet angesehen. Verfasser berechnet, dass aus den verfütterten Kohlehydraten im allernünftigsten Falle 162 resp. 203 g, in einem günstigeren sogar 692 g Fett gebildet und am Körper des Hundes abgelagert wurden; wahrscheinlich war die thatsächlich erfolgte Fettbildung noch bedeutender, da bei der Berechnung angenommen wurde, dass alles aus anderen Quellen stammende Fett zum Ansatz gelangte. — Ueber Details vergleiche das Original. Es enthält unter anderem die während der beiden Versuchsreihen ausgeführten Bestimmungen der Ausscheidung des Harnstoffs resp. des Stickstoffs und des gesammten Schwefels, welche neue Beläge für die eiweiss-sparende Wirkung der Kohlehydrate und des Leims geben.

Herter.

Ueber die Nitrate des Thier- und Pflanzenkörpers von Th. Weyl und Citron (*Arch. f. pathol. Anat.* 101, 175—192). Fortsetzung zu *diese Berichte* XVIII, 34 R. Zum Nachweis von Nitraten im Harn führen Verfasser an, dass derselbe bei Destillation mit concentrirter Schwefelsäure keine salpetrige Säure mehr liefert, wenn nach längerem Stehen die bei der Fäulniss gebildete salpetrige Säure nicht mehr darin nachweisbar ist. Uebereinstimmend mit Röhmann fanden Verfasser den Hundeharn bei Fleischfütterung ebenso wie beim Hunger frei von Salpetersäure. Weder nach Zufuhr von Chlorammonium noch von Ammoniumcitrat schied ein Hund Salpetersäure aus, auch nicht bei gleichzeitiger Zufuhr von fixem Alkali bis zu dauernder Alkalescenz des Harns. Es ist nicht bewiesen, dass der Hund ausser Stande ist, Salpetersäure zu erzeugen, da er einen Theil der zugeführten Nitrate umwandelt (Röhmann). Von 100 mg Salpetersäureanhydrid, welche Verfasser obigem Versuchsthier in Form von Kaliumnitrat zuführten, fanden sie nur 22.5 mg im Harn desselben wieder. — Beim Menschen wechselt der Salpetersäuregehalt des Harns mit der Nahrung. Milch, Weissbrod, Fleisch und Fleischextract sind nach Röhmann frei von Salpetersäure¹⁾; das Trinkwasser und die vegetabilischen Nahrungsmittel können erhebliche Mengen, Wein und Bier nach Weyl 4 bis 10 mg N_2O_5 enthalten. Normaler Harn enthielt nach den Analysen der Verfasser im Mittel 42.5 mg N_2O_5 pro Liter (30.6—65.2), weniger bei Fleischkost als bei gemischter Kost. Bei Typhus wurden einmal 86.2—159.3, ein anderes Mal 10.7—78.8 mg N_2O_5 pro Liter, in drei Fällen von Diabetes 21.0, 6.9 resp. 9.7 mg N_2O_5 pro Liter gefunden. Controlanalysen zeigten, dass die von Verfassern angewandte Schulze-

¹⁾ In käuflichem Liebig'schem Fleischextract fanden Verfasser kleine Mengen Salpetersäure.

sche Methode auch für zuckerhaltigen Harn geeignet ist; die verminderte Ausscheidung von Salpetersäure im Diabetes erklären Verfasser durch verminderte Oxydation von Ammoniak. — Die Bestimmungen wurden zum Theil im Alkoholextract des Harns (Röhmann) vorgenommen, welches aus dem während des Eindampfens durch Zusatz von Natronlauge neutral oder schwach alkalisch gehaltenen Harn dargestellt wurde, zum Theil in dem mit neutralem Bleiacetat ausgefüllten Harn, der nach Neutralisiren mit Natronlauge sich ohne Schäumen eindampfen lässt.

Herter.

Ueber die wirksamen Bestandtheile von *Asclepias curassavica*, *Asolepias incarnata* und *Vincetoxicum officinale* von Chr. Gram (*Arch. f. experim. Pathol.* 19, 389–402). Die drei erwähnten Asclepiadeen enthalten ursprünglich das gleiche Emetinartig wirkende, in Wasser leicht, in Aether schwer lösliche Glykosid, welches Verfasser Asclepiadin nennt. Werden die oberirdischen Theile von *A. curassavica* mit Alkohol 80 pCt. ausgezogen, der Rückstand des Alkoholextracts mit heissem Wasser extrahirt, das Wasserextract mit Bleiessig und Ammoniak ausgefällt, filtrirt, mit Schwefelwasserstoff entbleit und mit Aether ausgeschüttelt, der Aether (nach Harnack l. c. 1874, 302) successive mit saurem, alkalischem und reinem Wasser gewaschen, nach dem Verdunsten des Aethers der Rückstand in wenig Alkohol gelöst, mit heissem Wasser extrahirt und die wässrige Lösung wieder mit Aether ausgeschüttelt, der Aether wie oben gewaschen und verdunstet, so hinterbleibt als gelbe amorphe, harzartige Masse ein leicht zersetzliches Glycosid, in Wasser schwer, in Aether leicht löslich, Harnack's *Asclepiadin* (l. c.) nach Verfasser identisch mit Feneulle's *Asclepin* (*Journ. de pharm.* 1825). Gram's *Asclepiadin* wird aus der mit Aether ausgeschüttelten wässrigen Flüssigkeit (siehe oben) erhalten durch Fällen mit Gerbsäure und Ammoniak, Waschen des Niederschlages mit gerbsäurehaltigem Wasser, Zerlegen desselben mit Bleioxyd in der Wärme, Extrahiren mit Alkohol, Aufnehmen des Alkoholrückstandes mit absolutem Alkohol, Auflösen des Rückstandes in Wasser, erneutes Fällen mit Gerbsäure und Ammoniak und weiteres Behandeln wie oben, schliessliches Eintrocknen der Lösung über Schwefelsäure. Das *Asclepiadin* geht leicht in das weniger wirksame *Asclepin* über. — Aus *Radix vincetoxici* wurde durch Auskochen mit Wasser ein Auszug bereitet, der während der Herstellung mit Bleiessig sorgfältig neutralisirt wurde, der Auszug wurde mit Bleiessig und Ammoniak ausgefällt und das Filtrat weiter wie oben behandelt, um das *Asclepiadin* zu erhalten. Concentrirte Lösungen dieses Glykosids werden von Bleiessig und Ammoniak gefällt, *Asclepin*lösungen fast

gar nicht. — Das »Asclepin« von Keith and Co. aus *A. tuberosa* dargestellt, enthält nach Verfasser Asclepiadin, Asclepin und Asclepion ($C_{20}H_{34}O_3$, List, *Ann. Chem. Pharm.* 69, 125, 1849). Das Asclepion, eine geschmacklose, unwirksame Substanz, von L. aus *A. Syriaca* dargestellt, ist als Spaltungsproduct des Asclepiadin aufzufassen und auch aus *V. officinale* erhältlich. Es schmilzt bei 104° ; in Chloroform ist es leicht, in Aether schwer, in Alkohol oder Wasser unlöslich. — Das »Asclepidin« von Parke, Davis and Co. gleichfalls aus *A. tuberosa* dargestellt, enthält etwas Asclepin sowie kleine Mengen einer ätherlöslichen tetanisch wirkenden Substanz.

Herter.

Ueber den giftigen Bestandtheil der essbaren Morchel (*Helvella esculenta*) von R. Böhm und E. Külz (*Arch. f. experim. Pathol.* 19, 403—414). Die Giftigkeit der Morchel in frischem Zustande (Boström, *D. Arch. f. Klin. Med.* 82, 209; Ponfick, *Arch. f. pathol. Anat.* 88, 445) beruht auf der Anwesenheit der Helvella-säure $C_{12}H_{20}O_7$, welche Verfasser daraus isolirten.

	Berechnet	Gefunden	
C	52.17	51.88	52.00 pCt.
H	7.24	7.23	7.33 »

Ein Barytsalz $C_{12}H_{18}BaO_7$ wurde ebenfalls dargestellt und analysirt. Es wurde aus der syrupösen Säure durch Neutralisation der wässerigen Lösung mit Baryumhydrat, Einengen bei gewöhnlicher Temperatur und Zusatz von Alkohol in Flocken erhalten. Die Säure wurde aus den frischen Morcheln gewonnen, indem grössere Quantitäten derselben zerkleinert mit absolutem Alkohol ausgezogen wurden. Der Alkohol wurde im Vacuumapparat bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur verdunstet, der wässerige Rückstand mit 6—8 Volumen Aether ausgeschüttelt, der Aether im Wasserstoffstrom abdestillirt, das im Vacuum scharf getrocknete Aetherextract mit absolutem Aether vollständig ausgefällt, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgefällt, der Rückstand der filtrirten alkoholischen Lösung in kleinen Portionen in die dreifache Menge auf dem Wasserbade erhitzten Wassers eingetragen, etwa 2 Minuten lang digerirt, das wässerige Extract mit einem aus den ungelöst gebliebenen öligen Massen hergestellten alkoholisch-wässerigen vereinigt und die beim Eindampfen erhaltene syrupöse Säure, nochmals von allen in absolutem Aether und Alkohol löslichen Stoffen befreit, bei niedriger Temperatur getrocknet. Die Lösungen derselben reduciren alkalische Kupferlösung nicht. — Bekanntlich wird den Morcheln durch Wasser, besonders in der Siedehitze das Gift entzogen; neutrales Bleiacetat fällt dasselbe zum Theil aus der wässerigen Lösung. Neben der Helvella-säure fanden Verfasser Cholin. Diese Untersuchungen wurden mit Unterstützung der Ge-

sellschaft für die Beförderung der gesammten Naturwissenschaften in Marburg ausgeführt.

Herter.

Ueber Apnoe bei Kaltblütern und neugeborenen Säugthieren von Hans Aronson (*Arch. f. Anat. u. Physiol., physiol. Abth.* 1885, 267—274). Bei Fröschen und Schildkröten ebenso wie bei neugeborenen Kätzchen gelingt es nicht, durch künstliche Ventilation Apnoe zu erzeugen. Diese Eigenschaft, welche bei neugeborenen Säugthieren zuerst von Max Runge (*Zeitschr. f. Geburtshilfe etc.* 2, 399) beobachtet wurde, erklärt Verfasser durch die anatomische Einrichtung des Blutgefäßsystems, welche die Mischung des arteriellen mit dem nervösen Blute bedingt.

Herter.

Analytische Chemie.

Ueber die Bestimmung von Thonerde und Eisenoxyd in mineralischen Phosphaten und Düngern von Robert T. Thomson (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 5, 152—154). Beim Auswaschen mit kaltem, besonders aber mit heissem Wasser werden Aluminium- und Ferrisulfat zersetzt und Phosphorsäure in die Waschwasser übergeführt. Dies wird verhütet, wenn die durch Natriumacetat oder durch sorgfältige Neutralisation der sauren Lösung gefällten Phosphate mit einer einprocentigen Lösung von Ammoniumnitrat gewaschen wird, welche etwas saures phosphorsaures Ammon ($0.050 \text{ g P}_2\text{O}_5$ im Liter) enthält.

Schertel.

Ueber die Bestimmung des Arsens von Leroy W. McCay (*Amer. Chem. Journ.* 7, 420). Um die Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure mittelst schwefliger Säure bei Anwendung von Holt-hof's Methode (*diese Berichte* XVII, 445 Ref.) in kürzerer Zeit zu vollenden, empfiehlt es sich nach Versuchen des Verf. die Operation unter Druck vorzunehmen. Die Lösung mit der erforderlichen Menge schwefliger Säure wird in einer Flasche mit gut eingeriebenem und festgebundenem Stöpsel eine Stunde lang in ein kochendes Wasserbad gelegt, hierauf der Inhalt in eine andere Flasche übergefüllt, mit dem Spülwasser auf etwa 150 ccm verdünnt, nach Einführung der Platinspirale auf die Hälfte des Volums eingekocht und dann titirt. — Das Verfahren das Schwefelarsen auf dem Filter mit Ammoniak zu

[31*]

lösen und nach dem Eindampfen durch Wägung zu bestimmen giebt unrichtige und schwankende Ergebnisse, da während des Eindampfens Schwefelwasserstoff sich entwickelt.

Schertel.

Das Titriren saurer wolframsaurer Salze von Hermann Schmidt (*Americ. chem. Journ.* 8, 16—22). Die Versuche des Verfassers bewegen sich in derselben Richtung wie die, welche G. von Knorre in *diesen Berichten* XVIII, 2363 mitgeteilt hat. Werden Lösungen von saurem wolframsaurem Natrium — parawolframsaurem Natrium — mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium bekannten Gehaltes im Ueberschusse versetzt, 15 Minuten gekocht oder mehrere Tage stehen gelassen, und der Ueberschuss mit Salzsäure zurückgemessen unter Anwendung von Aurin oder Phenolphthalein als Indicatoren, so zeigt sich, dass soviel Natrium aufgenommen worden ist, als das Salz $12\text{W O}_3 \cdot 5\text{Na}_2\text{O}$ zur Umwandlung in neutrales Wolframat verlangt. Durch dieses Verhalten wird die erwähnte Formel für das parawolframsaure Salz bekräftigt gegenüber dem Verhältnisse 7/3. Wird noch mehrere Male mit Natriumcarbonat gekocht und der Ueberschuss zurücktitriert, so findet jedesmal eine geringe neue Aufnahme von Natron statt. Es tritt also eine Uebersättigung mit Alkali ein, ohne dass das Phenolphthalein dieselbe anzeigt. Versetzt man die kochende Lösung des normalen Salzes mit Essigsäure und dann mit Alkohol, so scheidet sich ein Oel ab, welches schnell krystallinisch erstarrt. Das so gebildete Salz ist nach der Reinigung durch zweimalige Krystallisation entweder $10\text{W O}_3 \cdot 4\text{Na}_2\text{O} + 23\text{H}_2\text{O}$ oder $22\text{W O}_3 \cdot 9\text{Na}_2\text{O} + 51\text{H}_2\text{O}$. Durch Titriren nach angegebenem Verfahren erschien die zweite Formel als die wahrscheinlich zutreffende.

Schertel.

Curcuma als Indicator für Citronensäure von Francis Watts (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 5, 214). Zur alkalimetrischen Bestimmung der Citronensäure im Citronensaft nimmt Verfasser als Indicator eine alkoholische Curcumatinctur, und bedient sich der Tüpfelprobe. Lakmustinctur wird durch die neutralen Natrium- und Natriumcitrate, welche Phenolphthalein nicht verändern, leicht gebläut.

Schertel.

Neue Beiträge zur Bestimmung des Gerbstoffes von H. R. Procter (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 5, 79—82). Die Abhandlung ist eine kritische Besprechung der in neuerer Zeit vorgeschlagenen Verbesserungen an Löwenthal's Verfahren, besonders derjenigen, welche in dem »Berichte über die Verhandlung der Commission zur Feststellung einer einheitlichen Methode der Gerbstoffbestimmung, Kassel 1885« enthalten sind.

Schertel.

Ueber die durch Chlorjod und Bromjod bewirkte violette Färbung der Stärkelösung von H. Beckurts (*Pharm. Centr.* 27, 231—232). Die bei der Prüfung von Jodkalium auf Jodat durch Auflösen desselben in Wasser und Zusatz verdünnter Schwefelsäure und Stärkelösung häufig auftretende violette Färbung rührt nach den vom Verfasser in Gemeinschaft mit W. Freitag angestellten Untersuchungen von Chlorjod oder Bromjod her, welche wahrscheinlich aus dem im Jodkalium vorkommenden Chlorat oder Bromat bei obiger Prüfung sich bilden. Das Vorkommen der letzteren Salze im Jodkalium ist leicht durch die Umsetzung von Chlorjod, bezw. Bromjod mit fixen Alkalien zu erklären.

Proskauer.

Zur Prüfung der Salpetersäure und des Natronsalpeters auf Jod und Jodsäure von W. Rougemont (*Pharm. Centr.* 27, 232—233). Es empfiehlt sich zum Nachweis des Jods und der Jodsäure in der Salpetersäure nach Hager's Vorschlag 1 ccm der letzteren zu kochen, wodurch Stickstoffoxyde entfernt werden und etwa gegenwärtiges Jod zu Jodsäure oxydirt wird. Nach Verdünnung mit Luft- und kohlensäurefreiem Wasser (5 ccm) setzt man einige Tropfen einer luftfreien Jodkaliumlösung und Stärkelösung hinzu. Bei Gegenwart von Jodsäure färbt sich die Stärkelösung blau. Auf diese Weise gelang es in 1 ccm Salpetersäure noch 0,000000127 Jod nachzuweisen, während die geringste Menge Jod, welche nach Vorschrift der Pharmacopoe in der Salpetersäure nachweisbar war, 0,000042 g und die geringste Menge der erkennbaren Jodsäure 0,00025 g betrug. Bei der Reduktion der Jodsäure mit Zinn findet stets Verflüchtigung von Jod statt. — Zum Nachweise von Natriumjodat im Natronsalpeter versetzt man zweckmässig die mit Salpetersäure angesäuerte 5 procentige Lösung desselben in ausgekochtem Wasser mit einigen Tropfen einer gleichfalls ausgekochten Jodkaliumlösung und etwas Stärkelösung. In 1 g Salpeter liess sich auf diese Weise durch Bildung von Jodstärke noch 0,00001 g Jodsäure erkennen, während die von der Pharmacopoe angegebene Probe nur noch 0,0003 g derselben in der gleichen Menge des Salzes nachzuweisen gestattete.

Proskauer.

Die Glycerinbestimmung bei der Weinanalyse von Max Barth (*Pharm. Centr.* 27, 244—246). Zur Glycerinbestimmung verfährt Verfasser folgendermassen: 100 ccm Wein werden auf dem Wasserbade auf ca. 10 ccm eingedampft, der Rückstand wird mit etwa 1 g Quarzsand und so viel Kalkmilch (mit 40 pCt. Kalkhydrat) versetzt, dass auf je 2 g Weineextract etwa 1,2 bis 1,5 g Calciumhydroxyd zur Verwendung kommen (bei gewöhnlichen Weinen bis zu 2 pCt. Extract setzt man also 3—4 ccm der 40 procentigen Kalkmilch zu); darauf wird der Rückstand zur Trockne gebracht und mit wenig

(ca. 5 ccm) 95 procentigen Weingeist angefeuchtet, das an den Wänden Haftende mit einem Eisenspatel oder Messer sorgfältig losgearbeitet, zu einem gleichmässigen Brei verrieben und die Instrumente mit Weingeist rein abgespült, so dass die alkoholische Flüssigkeit in der Schale etwa 50 ccm beträgt. Man erhitzt bis zum Aufkochen des Weingeistes, giesst die trübe Flüssigkeit in einen kalibrierten Kolben von 100 ccm, kocht den Rückstand 3—4 Mal mit je 10—12 ccm Weingeist aus und vereinigt die Auszüge. Das in der Schale zurückgebliebene trocken gewordene Pulver, wird in den Kolben übergeführt, man lässt dann das Ganze auf 15° C. erkalten, füllt mit Weingeist bis zur Marke auf und schüttelt gut um. Man filtrirt nun durch ein Faltenfilter (von 75 mm Radius) in einen graduirten Cylinder und erhält gewöhnlich etwa 90 ccm klares Filtrat, welche der gleichen Menge ursprünglichen Weines entsprechen und auf einem nicht völlig kochendem Wasserbade unter Vermeidung eines sprudelnden Siedens des Alkohols eingedunstet werden. Diesen Rückstand nimmt man mit 5 ccm Weingeist auf, bringt die Lösung in einen graduirten Cylinder von 25 ccm gemessenen Rauminhalt und spült mit kleinen Mengen Weingeist nach, bis die Schale glycerinfrei ist und das Volumen der alkoholischen Lösung 10 ccm beträgt. Nun fügt man 15 ccm Aether in etwa drei Particen hinzu, verschliesst den Cylinder, und lässt so lange stehen, bis die alkohol.-ätherische Flüssigkeit klar geworden ist. Letztere wird in ein tarirtes, cylindrisches Gefäss von 50 mm Durchmesser und 40 mm Höhe abgegossen. Ist der im Aether-Alkohol unlösliche Rückstand noch dickflüssig, so wird er in 4—6 ccm Alkohol wieder gelöst, nach Zusatz von 6—9 ccm Aether nochmals geschüttelt und nach kurzer Zeit durch ein kleines Filter filtrirt. Cylinder und Filter werden mit 5 ccm Alkoholäthermischung (1 Theil Alkohol und 1½ Theile Aether) ausgewaschen und die Filtrate mit dem ersten Auszug vereinigt. Der Aether wird dann am besten in der Weise abgedunstet, das man auf ein Wasserbad, dessen Inhalt nahe dem Kochen sich befindet, ein flaches Gefäss mit Wasser und in dasselbe das Näpfchen mit der Glycerinlösung stellt. Ist der Aether verdunstet, so kann man unmittelbar auf dem Wasserbade weiter erhitzen, bis der Inhalt des Näpfchens dickflüssig geworden ist. Es genügt dann noch ein 20 Minuten langes Trocknen im Wassertrockenschrank. Nach dem Erkalten im Exsiccator wird gewogen und die ermittelte Glycerinmenge auf 100 ccm Wein umgerechnet. (Vgl. auch *diese Berichte XVII*, Ref. 619.)

Proskauer.

Ueber eine neue Methode zur Bestimmung der löslichen Phosphorsäure in Superphosphaten von A. Emmerling (*Landw. Vers.-Stat.* 32, 429—439). Die Methode beruht auf folgendem Princip: Wenn man Superphosphatlösung mit einem Ueberschuss von Chlor-

calcium versetzt und dann Natronlauge zutröpfelt, so fällt man die Phosphorsäure fast vollständig als Tricalciumphosphat aus, obgleich die Lösung am Anfange noch sauer reagirt. Demnach lassen sich Superphosphatlösungen sehr annähernd genau mit Natronlauge titriren, wenn gleichzeitig die zum Neutralisiren der freien Säure erforderliche Menge Natron ermittelt und abgezogen wird. 1 Molekül P_2O_5 erfordert zur Fällung 4 Moleküle $NaHO$; als Indicator dient Phenolphthalein. Die Violettfärbung tritt in dem Moment ein, wo alle Phosphorsäure als Triphosphat ausgefällt ist. Die freie Säure wird durch einen besonderen Versuch ermittelt, wobei Methylorange als Indicator dient. — Als Lösungen dienen: 1) eine Natronlösung, von welcher 1 ccm ca. 0.005 P_2O_5 anzeigt, berechnet nach dem Verhältniss $4NaHO:P_2O_5$; 2) eine Chlorcalciumlösung, welche in 1 L 200 g Chlorcalcium sicc. pur. enthält; diese alkalisch reagirende Lösung muss genau neutralisirt werden; 3) 1 g Phenolphthalein in 500 g Weingeist; 4) Methylorange: eine kleine Menge wird in Wasser gelöst, bis dieses tief orange gelb ist, und filtrirt. — Zur Ausführung mischt man 200 ccm der in gewöhnlicher Weise bereiteten Superphosphatlösung mit 50 ccm Chlorcalciumlösung. Diese Mischung lässt man aus einer Bürette in abgemessene, nachher mit etwas destillirtem Wasser und 2 ccm Phenolphthalein versetzte Natronlösung von oben angegebener Stärke ziemlich rasch einfließen, bis die Röthung verschwindet. Die dabei gefundene Anzahl Kubikcentimeter der Superphosphatchlorcalciummischung verdünnt man mit etwas Wasser, fügt 4—6 Tropfen Methylorange hinzu und titrirt bis zum Eintritt einer gelben oder orangefarbenen Färbung mit der Natronlösung. Zieht man von der Natronlösung, welche beim Titriren mit Phenolphthalein angewandt wurde, diejenige Menge ab, die der zweite Versuch mit Methylorange erfordert, so erfährt man, welche Menge Natronlösung zum Fällen der Phosphorsäure als Triphosphat erforderlich war, und daraus lässt sich die Phosphorsäure berechnen. Als Vorzug dieser Methode wird angeführt, dass sie auch bei eisenhaltigen Superphosphaten ohne weitere Vorbereitung brauchbar ist.

Proskauer.

Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Harnstoff, Harnsäure und Ammoniumsulfat von A. Emmerling (*Landw. Vers.-Stat.* 32, 440—450). Die mitgetheilten Versuche sind aus der Frage hervorgegangen, ob sich die salpetrige Säure auch für die Harnanalyse verwenden lasse, und bilden eine Vorstudie zu der Beantwortung derselben. Verfasser ermittelte die durch die salpetrige Säure entwickelten Stickstoffmengen unter Beobachtung der Zeit, der Stärke der Säure, der Temperatur und mit Hilfe der früher (*Landw. Vers.-Stat.* 24, 121) von ihm beschriebenen Methode. Es wurde die Einwirkung von Kaliumnitrit und Essigsäure auf Harnstoff in der Wärme

und Kälte, und von Kaliumnitrit und Salpetersäure in der Wärme ermittelt. Im Gegensatz zu der Annahme von Claus (*diese Berichte* IV, 141), dass starke Säure die vollständige Zerlegung hindere, wurde gefunden, dass dieselbe sogar um so vollständiger erfolgt, je stärker die Säure ist. Selbst Ammoniaksalze werden durch salpetrige Säure zerlegt. Die Zerlegung des Ammoniumsulfats mittelst Kaliumnitrits und concentrirter Essigsäure erfolgt selbst in der Kälte nahezu vollständig, wenn man derselben nur hinreichend Zeit gönnt und das sich entwickelte Gas durch Evacuiren fleissig entfernt. — Salpetrige Säure wirkt auf Harnsäure in der Kälte nur schwach ein (vergl. Heinrich, *Phytochemische Untersuchungen* von Sachsse, Leipzig 1880, 115); ebenso konnte auch das Ergebniss Kreusler's (*diese Berichte* XVIII, Ref. 343) bestätigen, dass durch Kaliumnitrit und rauchende Salpetersäure in der Wärme nur ca. 40 pCt. von dem in der Harnsäure enthaltenen Stickstoff in Gasform gewonnen werden. — Im Anschluss an obige Methode werden noch einige Verbesserungen der vom Verfasser früher (l. c.) eingehend beschriebenen Methode der Bestimmung des durch salpetrige Säure entwickelbaren Stickstoffs im luftleeren Raume mitgetheilt.

Proskauer.

Ein neuer Apparat zur Messung und Analyse der Gase von E. H. Keiser (*Americ. Chem. Journ.* 8, 9—16). Bei diesem Apparate, bezüglich dessen Construction auf die Zeichnung der Originalabhandlung verwiesen werden muss, geschieht die Bestimmung des Gasvolumens durch Wägung der vom Gase verdrängten Quecksilbermenge, die Absorption der einzelnen Gasbestandtheile geschieht in einer Hempel'schen Pipette. Aus den Beleganalysen seien hier zwei an aufeinander folgenden Tagen doppelt ausgeführte Sauerstoffbestimmungen der Luft von Bryn Mawr Pa. mitgetheilt: I. 20.877 und 20.868 im Mittel 20.872 pCt. Sauerstoff; II. 20.863 und 20.870 im Mittel 20.866 pCt. Sauerstoff.

Schertel.

Bericht über Patente

von Arthur Lehmann.

Apparate. Friedrich Lux in Ludwigshafen a/Rhein. Verfahren zur continuirlichen directen Bestimmung des specifischen Gewichts, des Druckes und der Bestandtheile von Gasen, sowie des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten mittelst gewöhnlicher Hebelwaagen. (D. P. 35430 vom 23. October 1885, Kl. 42.) Eine Zeigerwaage ist an Stelle der die Last tragenden Schale mit einem Behälter versehen, der fest mit dem Waagebalken und mit einer Zu- und Ableitung verbunden ist, die an der Drehbewegung der Waage Theil nehmen können. Das zu wägende Gas wird in stetigem Strome durch den Behälter hindurchgeleitet. Die Skala ist empirisch graduirt, sodass sie direct das specifische Gewicht anzeigt. Man kann die Bestandtheile eines Gasgemisches bestimmen, indem man das Gas durch mehrere der angegebenen Apparate leitet und zwischen je zweien derselben ein Absorptionsgefäß für einen Bestandtheil des Gasgemenges anbringt. Der Apparat lässt sich auch für Flüssigkeiten verwenden. Für die Begründung des Verfahrens wird auf die Patente No. 32091 und 33922 des Patentinhabers hingewiesen.

Karl Pollak in Sanok (Galizien) und G. W. v. Nawrocki in Berlin. Trockenes Element. (D. P. 35398 vom 28. August 1885, Kl. 21.) Bei diesem Element wird an Stelle der porösen Zelle und des flüssigen Leiters ein feuchter, gallertartiger Leiter verwendet, der aus mit Glycerin zusammengeschmolzener Gelatine, Wasser und Salicylsäure besteht. Derselbe hält sich feucht und besitzt ein ziemlich gutes Leitungsvermögen.

Metalloide. T. Twynam in South Hampstead, London. Chlor und Salzsäure. (E. P. 731 vom 19. Januar 1885.) Zu Chlorcalciumlösungen, wie solche bei dem Ammoniaksodaprocess oder Weldon's Mangansuperoxydregenirung abfallen, setzt man etwas Kalk, um das Eisen zu fällen. fügt zu der von Eisen befreiten Flüssigkeit reinen Kalk und erhitzt die Mischung unter Umrühren auf wenigstens 80° C., um Oxychlorid zu bilden. Man gebraucht etwas mehr als drei Aequivalente Kalk auf ein Aequivalent Chlorid. Die Lösung lässt man abkühlen, wobei das Oxychlorid herauskrystallisirt. Die Krystalle

werden sorgfältig getrocknet; das resultirende, wasserfreie Pulver wird in einem Strome von trockener Luft oder mit Dampf gemengter Luft erhitzt, jenachdem man es vorzüglich auf die Gewinnung von Chlor oder von Salzsäure abgesehen hat. Die Gegenwart von Kieselsäure erleichtert die Zersetzung. Der als Rückstand bleibende Kalk kann von neuem benutzt werden.

J. Robinson in Widnes, Lancashire. Schwefel und Arsenverbindungen. (E. P. 497 vom 14. Januar 1885.) Gebrauchtes Eisenoxyd (Gasreinigungsmasse) und unreiner Schwefel werden im Falle, dass kein Arsenik zugegen ist, mit Sodarückstand und der durch Oxydation von Sodarückständen erhaltenen Lauge erhitzt. Der Schwefel wird aufgelöst. Die Lauge wird nach der Klärung mit Säure versetzt, um den Schwefel auszufällen. Um zu verhindern, dass Schwefelwasserstoff hierbei entweicht, wird die Zersetzung entweder in einem Mond'schen Zersetzungsgefäss ausgeführt, oder es werden Sulfit oder Hyposulfit vorher hinzugesetzt, oder es wird Luft oder Dampf eingeblasen. — Ist jedoch Arsenik in der Masse, so wird sie zunächst mehrmals mit Sodarückstandslauge digerirt, bis alles Arsen ausgezogen ist. Der Rückstand wird dann geschmolzen oder unter Druck ausgekocht, um den Schwefel zu gewinnen, oder er wird wie vorher angegeben behandelt. Man kann auch direct wie oben verfahren und die Lösung fractionirt mit Salzsäure behandeln, wobei erst der Schwefel und dann Arsen ausfällt. — Ist der Schwefel in Verbindung in der Masse enthalten, wie bei gebrauchtem Eisenoxyd, so wird sie erst mit einem Strome von Luft oder Dampf und dann wie oben behandelt.

Alkalien. T. D. Owen in Egremont, Cheshire. Reinigen von Sodalaug. (E. P. 259 vom 8. Januar 1885.) Die Rohsodalaug von 1.3 specifischem Gewicht wird durch Absetzenlassen geklärt und durch Dampf bis nahe zum Siedepunkt erhitzt. Dann fügt man Bleioxyd hinzu, wodurch die Sulfide zersetzt werden und ein Niederschlag entsteht, der das in Lösung befindliche Eisen mit niederreißt. Aus der Lösung lässt man das Natriumcarbonat auskrystallisiren und gewinnt durch Eindampfen der Mutterlauge das Natriumhydroxyd. Das Schwefelblei führt man durch Rösten bei niederer Temperatur wieder in Bleioxyd über, das nach dem Auswaschen von Neuem angewendet werden kann. Nach einiger Zeit muss es jedoch wegen des beigemengten Eisens u. dergl. gereinigt werden.

Alkalische Erden. L. Q. und A. Brin in Paris. Baryumoxyd. (E. P. 151 vom 5. Januar 1885.) Krystalle von Baryumnitrat werden getrocknet, dann in offenen Tiegeln allmählich auf 1000 bis 1500° C. erhitzt und auf dieser Temperatur erhalten, bis die Masse

fest und schwammig wird. Nachdem dann die Tiegel geschlossen sind, werden sie während 4 Stunden auf Weissglut erhitzt. Hierauf bringt man sie in eine Kammer, in welcher ein Vacuum oder theilweises Vacuum erzeugt wird, und lässt sie dann erkalten. Man erhält so ein zusammenhängendes, schwammiges, sehr reines Baryumoxyd, welches für die Darstellung von Sauerstoff durch Absorption desselben aus der Luft geeignet ist.

E. F. Trachsel in Holloway. Reinigen von Strontiumhydroxyd. (E. P. 757 vom 19. Januar 1885.) Die unreinen Krystalle werden in einem Muffelofen erhitzt, wodurch eine Masse mit 50 bis 70 pCt. Oxyd resultirt. Zugleich ist das Schwefeleisen oxydirt und das Strontiumsulfid in Hyposulfit übergeführt, während etwa 2 pCt. des Baryumhydroxyds in Carbonat verwandelt sind. Wird nun die Masse in heissem Wasser gelöst, so fällt das Strontiumcarbonat das Eisen, und aus der abgekühlten, filtrirten Lösung krystallisirt reines Strontiumhydroxyd heraus; das Hyposulfit bleibt in Lösung.

Abfälle. H. Wagener und A. Müller in Berlin. Behandlung städtischer Abfallwässer. (E. P. 629 vom 16. Januar 1885.) Die Abfallwässer werden zuerst durch Siebe mit verschiedenen weiten Maschen von den suspendirten Theilen getrennt. Die filtrirte Flüssigkeit lässt man in einer Kammer über eine Reihe von Trögen herablaufen. In derselben Kammer sind andere Tröge über einander und zwischen den vorigen angeordnet, über welche Schwefelsäure herabfliesst. Man erzeugt in der Kammer ein Vacuum, wodurch das in der Flüssigkeit enthaltene Ammoniak frei wird, sodass es von der Schwefelsäure absorbirt wird. Aus den durch Siebe abgeschiedenen Senkstoffen werden zunächst die fetten Säuren und Fette extrahirt und die Faserstoffe abgeschieden, der Rest wird mit Kalk gemischt als Dünger verwendet oder in Generatoren unter Einleiten von Dampf vergast. Aus den Vergasungsproducten wird in bekannter Weise Theer und Ammoniak abgeschieden; der nicht condensirte Theil wird für Leucht- oder Heizzwecke verwendet. Die im Generator zurückbleibende Asche enthält viel Phosphorsäure; sie wird direct oder nach der Behandlung mit Säure als Dünger benutzt.

Sprengstoffe. F. Becker in Dömitz, Deutschland. Schiesspulver. (E. P. 368 vom 10. Januar 1885.) Faulbaumholz oder ähnliches Holz, welches nicht gänzlich verkohlt, sondern nur so weit geschwelt ist, bis es eine gelbe oder chokoladenbraune Farbe angenommen hat, wird an Stelle von Holzkohle im Verein mit Schwefel und Salpeter verwendet, z. B. 80 pCt. Salpeter, 3 pCt. Schwefel und 17 pCt. halbverkohltes Holz (vergl. auch E. P. 16314/84, Ref. S. 326).

Faserstoffe. Rudolph & Kühne in Berlin und Moritz Iwand in Loschwitz bei Görlitz. Ersatz des Ausschleuderns beim Carbonisiren auf nassem Wege durch Einleiten directen Dampfes. (D. P. 35638 vom 24. November 1885, Kl. 29.) Das zu carbonisirende Material, d. i. Wolle, die von vegetabilischen Beimengungen befreit werden soll, wird zunächst mit verdünnter Säure behandelt. Dann wird das Material nicht, wie bisher üblich, in einer Centrifuge ausgeschleudert, sondern es wird directer Dampf hindurchgeleitet. Dieser Dampf bewirkt eine vollkommene Vertheilung der Säure und eine Entfernung der überschüssigen Feuchtigkeit, sodass das Material nach einer Einwirkung des Dampfes von wenigen Minuten handtrocken ist und dann getrocknet bezw. carbonisirt werden kann. Zum Dämpfen werden Gewebe um einen durchlöcherten Cylinder gewickelt, lose Massen aber in den Zwischenraum zwischen einem engeren und einem weiteren durchlöcherten Cylinder gebracht, worauf dann von innen Dampf eingeleitet wird.

Farbstoffe, Farben. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung violetter und blauer Azofarbstoffe durch Einwirkung von Tetrazoditolyll oder dessen Salzen auf die Naphtole und deren Sulfosäuren. (D. P. 35341 vom 1. August 1885, Kl. 22.) Das Ortho- oder Paratolidin oder das Gemisch beider wird erhalten, indem man Ortho- oder Paranitrotoluol oder ein Gemisch derselben, d. i. das technische Nitrotoluol in alkalischer Lösung reducirt. Die daraus mittelst salpetrigsauren Natrons in saurer Lösung erhaltenen Tetrazoditolyll geben, in alkalischer oder essigsaurer Lösung mit Naphtolen oder deren Sulfosäuren combinirt, Azofarbstoffe, welche Wolle in saurem Bade, sowie ungebeizte Baumwolle in schwach alkalischem Bade waschecht blauviolett bis tief dunkelblau färben. Einen Wolle blauviolett, Baumwolle tief dunkelblau färbenden, säureechten Farbstoff, der »Azoblau« genannt wird, wird erhalten, indem man zu 50 kg schwefelsaures Tolidin in 1000 l Wasser und 60 kg Salzsäure von 20° B. unter Abkühlen mit Eis 22 kg salpetrigsaures Natron hinzusetzt und das so bereitete Tetrazoditolyllchlorid langsam in eine Lösung von 85 kg α -Naphtol- α -monosulfosaurem Natron (s. D. P. 26012, Verein chem. Fabriken, Mannheim) und 40 kg Soda in 2000 l Wasser langsam einlaufen lässt. Der Farbstoff wird zur vollständigen Fällung ausgesalzen.

E. Passburg in Moskau, Russland. Trocknen von Farbpasten u. dergl. (E. P. 275 vom 8. Januar 1885.) Der Apparat dient dazu, um solche Massen, welche durch höhere Temperatur leiden, im Vacuum zu trocknen. Er besteht aus einem rotirenden Cylinder,

der mit Dampfmantel versehen und innen mit Leisten besetzt ist, um das Material gut umzuwenden. Durch die eine hohle Achse wird die Luft abgesaugt. In die Leitung ist ein Staubfänger eingeschaltet. Bei einer Modification rotirten in einem festen Cylinder zwei Systeme von Heizröhren. Auch hier sind Einrichtungen getroffen, um das Material möglichst umzurühren und mit den heissen Flächen in Berührung zu bringen.

Färberei, Zeugdruck. Carl Günther jr. in Gardelegen. Verfahren zum Färben von Perlmutter und ähnlichen Muscheln. (D. P. 35586 vom 15. December 1885, Kl. 39.) Die Muscheln werden in eine ammoniakalische Silbernitratlösung gelegt, dann mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, abgewaschen und getrocknet.

Gährungsgewerbe. M. M. Rotten in Berlin. Verfahren zur Gewinnung von diastasereichem Malz. (D. P. 35678 vom 5. Juni 1885, Kl. 6.) Stickstoffreiche Gerste wird, wie gewöhnlich, eingeweicht, man lässt jedoch 12 Stunden vor der Quellreife das Wasser ab und die Gerste vor Zugabe von neuem Wasser 4 Stunden lang mit der Luft in Berührung. Nach beendeter Weiche breitet man die Gerste zur Nachweiche auf der Tenne aus und besprengt sie mit Wasser, welches 0.05 pCt. Phosphorsäure gelöst enthält. Hierdurch wird die Keimung ausserordentlich befördert. Sobald das Spitzen der Körner eintritt, d. h. das Hervorbrechen des Wurzelkeimes beginnt, wird das Malz in gewöhnlicher Weise weiter verarbeitet.

C. F. H. Schäfler in Ottensen. Verfahren zur Herstellung von Hefe. (D. P. 35409 vom 11. October 1885, Kl. 6.) Man maischt Mehl ein, indem man es anstatt mit erhitztem Wasser mit einer Hopfenauskochung anrührt. Man kühlt auf $27\frac{1}{2}^{\circ}$ C. ab und versetzt durch Hefe in Gährung. Nach beendeter Gährung arbeitet man die Masse mit soviel Maismehl durch, bis sich ein nicht zu trockner, bröckliger Teig bildet, den man anfänglich bei 30° C. und schliesslich bei $37\frac{1}{2}^{\circ}$ C. austrocknet. Die Hefe soll sich ohne Zusatz von Conservierungsmitteln lange halten.

J. J. W. Peters in Hamburg. Verfahren, den Presshefen- und Hefenschaum, fertige oder halbfertige Presshefe von Unreinigkeiten und schädlichen Pilzen zu befreien. (D. P. 35679 vom 19. Juli 1885, Kl. 6.) Der Hefeschaum oder die Hefe selbst wird mit Wasser angerührt, welchem man reinen Branntwein oder Alkohol hinzugesetzt hat. Nach dem Absetzen der Hefe und dem Abziehen der Flüssigkeit wird die Hefe noch mehrere Mal mit verdünntem Alkohol gewaschen. Man erreicht so ausser der Reinigung

der Hefe ein schnelleres Absetzen derselben. Der Alkohol wird durch Destillation wiedergewonnen.

Heinrich Böhm in Tornow b./Bottscho. Verfahren zum Conserviren von Hefe. (D. P. 35752 vom 18. November 1885, Kl. 6.) Die zu behandelnde Presshefe muss noch etwas Milchsäure und Phosphorsäure enthalten, sie darf also bei der Abwässerung nicht zu viel Säure verloren haben; sie wird durch Sieben zertheilt, hierauf bei einer Temperatur von 35° C. soweit getrocknet, dass sie noch 10—12 pCt. Feuchtigkeit enthält, und dann mit 7.5 pCt. Traubenzucker und etwa 3 pCt. doppeltkohlensaurem Natron vermischt. Die Hefe wird in Blechbüchsen verpackt und soll so ein Jahr lang ihre volle Wirkungsfähigkeit behalten.

Gerberei. Armand Müller-Jacobs in New-York. Gerbereiverfahren unter Benutzung von Sulfoleaten und Sulforicinoleaten an Stelle von Fetten, Oelen und dergl. (D. P. 35338 vom 19. Juni 1885, Kl. 28.) Bei der Roth- oder Lohgerberei werden die gereinigten und geschwellten Häute in eine neutrale, fünf- bis zehnpcentige Lösung von Alkalisulfoleat oder -sulfricinoleat gelegt. Die herausgenommenen, von dem Ueberschuss der Flüssigkeit befreiten und dann getrockneten Häute werden gewaschen. Die Behandlung mit den Sulfoleaten wird eventuell nochmals wiederholt. Die so angegerbten Häute werden mit vegetabilischen Gerbstoffen fertig gegerbt, was in kürzerer Zeit möglich ist und ein besseres Leder, als gewöhnlich, giebt. Man kann auch die fertigen lohgaren Leder statt mit Fett mit lauwarmen Sulfoleatlösungen behandeln. Nimmt man hierzu eine Lösung von sulfoleinsäurem oder sulforicinoleinsäurem Eisenoxydnatron, welche man durch Zugabe von Eisenchlorid zu den betreffenden Alkalisalzen erhält, so entsteht ein schwarzes Leder, das durch einen Blauholzanstrich glänzend schwarz wird. In der Alaun- oder Weisagerberei kann man die Häute vor oder nach der Behandlung mit Thonerdesalz und Kochsalz in ein Bad von Sulfoleaten bringen, um die Thonerde zu fixiren. Bei der Glacélederbereitung kann man das Eigelb durch Sulfoleatlösungen ersetzen. Ebenso lassen sich die Sulfoleate in der Eisen- und Chromgerberei benutzen. Hier kommen zweckmässig die Doppelsalze der Alkalien mit Erden oder Metalloxyden zur Anwendung. Zur Sä-misch- oder Oelgerberei werden die Häute in eine 25procentige Sulfoleatlösung gebracht, nach dem Herausnehmen aus der Lösung getrocknet, in Haufen der Selbsterwärmung überlassen und gewaschen. Nachdem man die Häute nochmals mit Sulfoleaten in ähnlicher Weise behandelt hat, werden sie schliesslich mit schwacher Pottaschelösung entfettet, ausgerungen, getrocknet und gestollt.

Thomas Russel Clark in Firma Fisk, Clark & Flagg in New-York (V. St. A.). Verfahren zur Herstellung eines sämischgaren Leders mit polirter Narbenseite. (D. P. 35340 vom 1. Juli 1885, Kl. 28.) Die Felle werden mit Belassung der Narbe sämisch gegerbt und dann solange mit reiner Naphta von ca. 70° Bé. ausgewaschen, bis diese kein Fett oder Oel dem Leder mehr zu entziehen vermag. In dem Falle, dass die Felle beim Gerben mit unreinem Oel behandelt worden sind, wird zur Entfernung von Gummi und Harzen ein weiteres Waschen mit Alkohol, Holzgeist, Ammoniak oder dergl. nöthig. Die dann getrockneten Häute werden gestreckt und gefärbt. Die tief schwarze Narbenseite wird polirt. Das so erhaltene Leder gleicht äusserlich dem Glacé- oder Kidleder.

v. 19/11

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Thermochemische Analyse der Reaction zwischen Alaun und Kaliumhydroxyd von A. V. E. Young (*Amer. chem. Journ.* VIII, 23). Verfasser schliesst aus seinen Versuchen, dass bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Thonerdealaun im Allgemeinen nicht reine Thonerde, sondern basisches Sulfat niedergeschlagen werde. Es stelle sich chemisches Gleichgewicht her und die Zusammensetzung des Niederschlages sei abhängig von der Zusammensetzung der Lösung, in welcher er sich bildet. Durch diesen Umstand werde die Reaction ungeeignet zur Bestimmung der Bildungswärme des Thonerdesulfates (vergl. Thomsen, *Thermochemische Untersuchungen* I. 366); doch sei der eingeführte Fehler numerisch nicht sehr gross. Horstmann.

Versuch zur Berechnung der Atomgewichte von Stas von J. D. van der Plaats (*Ann. chim. phys.* 6, Ser. VII. 499). Die von Stas zu verschiedenen Zeiten veröffentlichten Atomgewichtsbestimmungen sind noch nicht nach einem einheitlichen Plane nachgerechnet worden. Der Verfasser hat den Versuch gemacht, dies zu thun, und hat dabei zahlreiche Rechenfehler und Druckfehler entdeckt, von welchen einige nicht unerheblich sind. Bezüglich der Details seiner Arbeit muss auf die Abhandlung verwiesen werden. Die erhaltenen wahrscheinlichsten Werthe der Atomgewichte und die Unsicherheit derselben (d. h. die mögliche Abweichung der wahren Werthe von den angenommenen wahrscheinlichen) nach van der Plaats Schätzung sind hier wiedergegeben:

	Atomgewicht	Unsicherheit
Ag	107.930	0.01
Cl	35.456	0.005
Br	79.955	0.01
J	126.857	0.01
S	32.06	0.01
K	39.144	0.01
Na	23.049	0.005
Li	7.024	0.01
N	14.05	0.01
Pb	206.91	0.05

Die Zahlen sind auf Sauerstoff = 16 bezogen. Horstmann.

Elektrolytische Leitung in Beziehung zur Molecularzusammensetzung, Valenz und die Natur der chemischen Vorgänge von H. E. Armstrong (*Chem. News* LIII, 229, 241, 253). Theoretische Betrachtungen, welche sich im Auszug nicht wiedergeben lassen.

Horstmann.

Ueber Lösungen von W. Alexejeff (*Ann. Phys. u. Ch. N. F.* XXVIII, 305). Verfasser hat in dieser Abhandlung die Resultate seiner langjährigen Arbeiten über die Lösungen zusammengestellt. Seine Untersuchungen betreffen hauptsächlich die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten und die Veränderungen derselben mit der Temperatur bis zu vollständiger Vermischung, ferner die Maxima und Minima der Löslichkeit, welche durch die Bildung von Hydraten erklärt werden, die Wärmeentwicklung und die Aenderung der specifischen Wärme beim Vermischen, und endlich den Einfluss des Aggregatzustandes auf die Löslichkeit. Ueber alle wichtigen Einzelheiten ist bereits früher nach den russischen Publikationen des Verfassers referirt worden (*Diese Berichte* VII, 265; IX, 1442; X, 410, 708; XII, 2172; XV, 352, 2369; XVI, 2273, 2275; XVII, R. 38, R. 193; XVIII, R. 398, R. 599).

Horstmann.

Ueber die Verbrennungs- und Bildungswärme fester Kohlenwasserstoffe von Berthelot und Vieille (*Compt. rend.* 102, 1211). Die Verfasser betonen nochmals die Vorzüge der von ihnen vorgeschlagenen Methode, feste schwerflüchtige Stoffe in der calorimetrischen Bombe mit comprimirtem Sauerstoff zu verbrennen (*diese Berichte* XVIII, R. 44), und geben folgende auf diesem Wege bestimmte Verbrennungswärmen. Die Zahlen beziehen sich auf je ein Formelgewicht der betreffenden Verbindungen im festen Zustande bei constantem Volum und gewöhnlicher Temperatur.

Naphtalin	$C_{10} H_8$	1243.9 Cal.
Anthracen	$C_{14} H_{10}$	1706.2 „
Phenanthren	$C_{14} H_{10}$	1699.0 „
Reten	$C_{19} H_{18}$	2323.6 „
Diphenyl	$C_{12} H_{10}$	1508.7 „
Acenaphten	$C_{12} H_{10}$	1519.8 „
Stilben	$C_{14} H_{12}$	1775.6 „
Dibenzyl	$C_{14} H_{14}$	1828.3 „
Phenol	$C_6 H_6 O$	736.5 „
Camphen, kryst. inactiv	$C_{10} H_{16}$	1466.9 „

Die Zahlen stimmen leidlich überein mit den Beobachtungen anderer Forscher, soweit solche bekannt sind. Nur für Phenol giebt Thomsen einen etwa 3 pCt. höheren Werth. Die Verfasser schliessen sich der Ansicht Stolmann's an, dass diese Differenz durch den Uni-

versalbrenner Thomsen's bedingt sei, indem durch denselben fremde Wärmemengen in das Calorimeter eingeführt würden. Horstmann.

Ueber die Verbrennungswärmen der Fettsäuren und einiger ihrer Fette von W. Longuinin (*Compt. rend.* 102, 1240). Der Verfasser giebt folgende Verbrennungswärmen:

Caprylsäure (flüssig)	$C_8 H_{16} O_2$	1138.7 Cal.
Nonylsäure (flüssig)	$C_9 H_{18} O_2$	1287.3 »
Laurinsäure (fest)	$C_{12} H_{24} O_2$	1759.7 »
Myristinsäure (fest)	$C_{14} H_{28} O_2$	2061.8 »
Palmitinsäure (fest)	$C_{16} H_{32} O_2$	2371.8 »
Trilauringlycerid	$C_{39} H_{74} O_6$	5707.7 »
Trimyristinglycerid	$C_{45} H_{86} O_6$	6607.9 »

Bei der Bildung der Fette aus Säure und Glycerin unter Austritt von $3 H_2O$ werden nach diesen Beispielen etwa 30 Cal. entwickelt. Horstmann.

Ueber die Dissociation des Calciumcarbonates von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 102, 1243.) Die Aenderungen der Dissociationsspannung des Calciumcarbonates mit der Temperatur sind bisher nicht genau verfolgt worden. Verfasser hat diese Lücke auszufüllen versucht. Zur Temperaturmessung bediente er sich dabei eines thermoelektrischen Elementes. In verschiedenem Zustande (Marmor, Kreide, chemisch niedergeschlagen) zeigte das Calciumcarbonat bei gleicher Temperatur dieselbe Spannung, doch stellte sich das Gleichgewicht um so schneller her, je feiner vertheilt der Körper war. Darum wurde zu den endgültigen Versuchen allein precipitirtes Carbonat verwendet. Die Messungen ergeben folgendes:

Temperatur	Dissociationsspannung
547°	27 mm
610	46
625	56
740	255
745	289
810	678
812	763
865	1333.

Die Dissociationsspannung erreicht demnach Atmosphärendruck bei ca. 812°. Bei raschem Erhitzen steigt jedoch die Temperatur höher, bis zu 925°, und bleibt erst da in Folge der rapiden, Wärme consummirenden Zersetzung constant. Die analoge Erscheinung hat der Verfasser auch bei der Dissociation des Gypses und des Kalkhydrates beobachtet. Er erklärt dieselbe durch die Langsamkeit, mit welcher sich bei den Dissociationsvorgängen das Gleichgewicht der Span-

nung herstellt. (Man vergl. auch die ähnlichen Beobachtungen von Kahlbaum *diese Berichte* XVIII, 3146, welche vielleicht in derselben Weise zu erklären sind).

Horstmann.

Ueber das Krystallwasser von S. U. Pickering (*Journ. chem. soc.* XLIX, 411). Die Abhandlung enthält eine scharfe Kritik aller der Gründe, welche für die Ansicht geltend gemacht worden sind, dass die einzelnen Wassermoleküle einer Krystallwasserverbindung in ungleicher Weise mit dem wasserfreien Salze verbunden seien. Verfasser findet die meisten der vorgebrachten Gründe unzureichend, und gegen die wichtigsten derselben erhebt er den principiellen Einwand, dass man nicht behaupten könne, — wie es stillschweigend geschieht, — in einem höheren Hydrate eines Salzes seien einzelne Wassermoleküle noch in derselben Weise gebunden wie in den niedrigeren Hydraten, welche dasselbe Salz etwa bilden kann. Gewisse Beobachtungen sprächen sogar direct gegen diese Annahme. Im Ganzen kommt der Verfasser zu dem Resultat, dass wir bisher noch nichts bestimmtes über die Bindung der einzelnen Krystallwassermoleküle aussagen können.

Horstmann.

Ueber die Explosion homogener Gasgemische von Dugald Clerk (*Chem. News* 53, 207—209). Der Verfasser hat mit Hilfe eines selbstregistrirenden Apparates über Druck und Maximaltemperatur während der Explosion, sowie über die Zeitdauer desselben Versuche angestellt. Als Explosionsstoffe dienten Gemische verschiedener Leuchtgassorten oder von Wasserstoff mit Luft im Verhältniss 1:12. Der durch die Explosion erzielte Druck betrug in den meisten Fällen wenig mehr als 50 pCt. des für die vollständige Verbrennung berechneten. Clerk bespricht mit Bezug auf die eigenen Versuche die Theorien, welche für das Zurückbleiben des beobachteten hinter dem berechneten Drucke von anderen Forschern aufgestellt waren und kommt zu folgenden Schlüssen:

1. Mallard und Le Chatelier's Theorie der wachsenden specifischen Wärme der Gase (Stickstoff und Sauerstoff) bei höherer Temperatur ist nach des Verfassers Meinung irrthümlich.
2. Dissociation fand wahrscheinlich bei höherer Temperatur in beträchtlicher Ausdehnung statt, aber es war nicht die einzige Ursache für die Begrenzung des anwachsenden Druckes.
3. Die Verbrennung war anderen chemischen Wirkungen sehr ähnlich; der erste Theil der Reaction verlief schnell; dann wurde sie in dem Masse träger, als die Verbindung sich der Vollendung näherte.
4. Die begrenzenden Ursachen wirkten, nachdem die Flamme vollkommen sich verbreitet hatte.

5. Die begrenzenden Ursachen in schwachen Mischungen waren Abnahme in der Verbrennungsrate und demgemäss Grenzen durch Abkühlung. Die Verbrennung bewirkte, dass die erzeugte Wärme in Raten grösser, ihr gleich oder geringer war als die Rate der Abkühlung.

F. Mylius.

Austrium, ein neues metallisches Element von Eduard Linnemann (*Monatsh. f. Chem.* 7, 121—123). »Der mit Salzsäure aufgeschlossene Orthit, welcher in saurer Lösung mittelst Oxalsäure ca. 8 pCt., beim successiven Abstumpfen der von der Hauptmenge des Eisens als Ferrooxalat befreiten Lösung mit Ammon und schliesslichem Behandeln mit Ammoniumoxalat ca. noch 16 pCt. seltene Erden liefert, giebt mit Schwefelwasserstoff eine wesentlich aus Pb, Cu und As bestehende Fällung. Das möglichst neutralisirte oder mit Natriumacetat versetzte Filtrat, neuerdings mit Schwefelwasserstoff behandelt oder auch mit Schwefelammon gefällt, bis zur Zerstörung des Schwefelammons stehen gelassen und den Niederschlag immer in neutraler essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, ergiebt jedoch Niederschläge, die zunächst Cu, Pb, Zn, Cd, Ti, Fe, Ca, Mg, Aus (Austrium) und etwas Thonerde enthalten, welche Metalle im Funken-spectrum der wässrigen Chloridlösung nachgewiesen wurden. Als diese Schwefelmetalle in heisser Salzsäure gelöst, eingedampft und mit verdünnter Salzsäure aufgenommen wurden, liessen sie eine wenn auch nur äusserst geringe Menge spectralreines Thalliumchlorid zurück.« Um das Austrium von den obigen Metallen zu trennen, versetzt man die Chloride mit überschüssigem Aetznatron, filtrirt, fällt in gelinder Wärme mit etwas Schwefelnatrium, filtrirt die Sulfide ab und lässt das Filtrat bis zur Umwandlung in Carbonat an der Luft stehen, wobei ein Theil des Austriums mit etwas Schwefel ausfällt, der andere in Lösung bleibt; aus dieser Lösung wird das Austrium (nebst Spuren von Cu, Pb, Zn) nach schwachem Uebersättigen mit Essigsäure, Eintrocknen und Aufnehmen mit Wasser durch Schwefelwasserstoff (unvollständig) gefällt. Das Austriumfunken-spectrum zeigt zwei violette Linien: α mit $\lambda = 4165$ und β mit $\lambda = 4030$; erstere scheint mit der Sonnenlinie $\lambda = 4164.7$ (Ångström) zu coincidiren.

Gabriel.

Der Einfluss des Siliciums auf die Eigenschaften des Guss-eisens II. Theil von Thomas Turner (*Chem. Soc.* 1885, 902—916). In Fortsetzung der in diesen Berichten XVIII. 533 referirten Arbeiten wird gezeigt, dass das specifische Gewicht des Gusseisens sich mit zunehmendem Siliciumgehalt verringere, die relative Härte abnehme bis der Siliciumgehalt 2 pCt. beträgt, mit einem Gehalt von über 3 pCt. aber wieder zu steigen beginne, und dass die Bruchfestigkeit bei einem Gehalt von 1 pCt. Silicium am höchsten sei, von da aber im allgemeinen sich vermindere.

Schertel.

Ueber den Zustand des Siliciums im Roheisen von A. E. Jordan und Thomas Turner (*Chem. Soc.* 1886, 215—222). Fein zertheiltes Siliciumroheisen mit 9.8 pCt. Silicium wurde mit dem Magnet wiederholt behandelt. Der geringe (0.32 pCt.) nicht magnetische Rückstand bestand nur aus Graphit und Schlacke. Ebenso gab die Untersuchung der Rückstände, welche beim Auflösen verschiedener Sorten von grauem Roheisen und einem Siliciumeisen mit 10.3 pCt. Silicium hinterblieben, keinen Grund zur Annahme von der Existenz krystallisirten Siliciums im Roheisen. Auch die Untersuchung von Graphit, welcher aus Silicium enthaltendem Roheisen sich ausgeschieden hatte, vermochte nur die Abwesenheit von Silicium festzustellen.

Schertel.

Die Sulfate von Antimon und Wismuth, und die Wirkung des Wassers und der Chlorwasserstoffsäure auf diese Salze von G. Hensgen (*Rec. trav. chim.* IV, 401—413). Hensgen hat die älteren Angaben über die in der Ueberschrift erwähnten Salze experimentell geprüft und ist zu folgenden Resultaten gelangt: Antimonsulfat, $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_3$ erhält man durch Eintragen fein gepulverten schwarzen Schwefelantimons in concentrirte Schwefelsäure, und vorsichtiges Abdampfen der überschüssigen Schwefelsäure; es ist ein krystallisches, sehr hygroskopisches Pulver. Wasser wirkt unter starker Wärmeentwicklung auf das Salz ein; geschieht die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur, so entstehen basische Salze in Gestalt mikrokrySTALLISCHER weisser Niederschläge (die Analyse entsprach ungefähr dem Ausdruck $5\text{Sb}_2\text{O}_3, 2\text{SO}_3, 7\text{H}_2\text{O}$). Findet die Einwirkung in der Hitze statt, so wird dem Salz bei genügend langer Digestion sämmtliche Schwefelsäure entzogen und es entsteht Antimonoxyd, Sb_2O_3 . Trocknes Chlorwasserstoffgas wird von dem neutralen Sulfat unter Wärmeentwicklung absorbirt, wahrscheinlich unter Bildung eines Chlorosulfats; beim Erwärmen der festen Masse erhält man ein Sublimat von Antimontrichlorid. — Wismuthsulfat, $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ wird auf analoge Weise erhalten wie Antimonsulfat; es bildet feine glänzende, sehr hygroskopische Nadeln. Bei der Digestion mit Wasser verschiedener Temperatur entstehen basische Salze, deren Zusammensetzung zu den Ausdrücken $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_3, 3\text{H}_2\text{O} - 2[\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_3]$ $7\text{H}_2\text{O} - \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{SO}_3, \text{H}_2\text{O}$ führt. Das neutrale Wismuthsalz absorbirt 3 Mol. Chlorwasserstoff; es entsteht eine feste Masse, welche wahrscheinlich das Chlorosulfat darstellt, und für welches eine ähnliche Spaltung, in Wismuthchlorid und Schwefelsäure, angenommen wird, wie für die entsprechende Antimonverbindung.

F. Mylius.

Ueber die Oxydation der Chlorwasserstoffsäure unter dem Einfluss des Lichtes von Leo Backelandt (*Bull. acad. belg.* XI, 194—199). Einige Glaskolben wurden mit Salzsäure verschiedener

Concentration beschickt, mit Hilfe des Löthrohrs an einer verjüngten Stelle zugeschmolzen und mehrere Monate lang dem directen Sonnenlicht ausgesetzt. Nach dem Oeffnen der Kolben war schon durch den Geruch das entstandene Chlor nachzuweisen; aus Jodkalium wurde Jod in Freiheit gesetzt, welches mit Hilfe von Chloroform oder Stärkekleister erkannt werden konnte. Die Oxydation wird durch den Sauerstoff der Luft bewirkt und bleibt aus, wenn die Luft in den Kolben durch Chlorwasserstoff verdrängt worden war. Die Oxydation der Salzsäure ist um so vollständiger, je stärker dieselbe ist; bei einer Normalsalzsäure von 3.65 pCt. konnte kein Chlor beobachtet werden. Ein Gemisch von Chlorwasserstoffgas mit Luft wird im Sonnenlicht kräftig oxydirt. Es wird angerathen, starke Salzsäure bei Abschluss des Lichtes aufzubewahren.

F. Mylius

Versuche zur Darstellung von Nitrylchlorid von Williams W. Collingwood (*Chem. Soc.* 1886, 222—233). Es wird gezeigt, dass die Arbeiten von Odet und Vignon (*Compt. rend.* 69, 1142 und 70, 96), Williamson (*Proc. Roy. Soc.* 7, 15) und Hasenbach (*Journ. pr. Chem.* (2), 4, 1) keine Beweise für die Existenz des Nitrylchlorides enthalten. Nach den Versuchen des Verfassers liefert die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf überschüssiges Bleinitrat oder reiner Salpetersäure auf überschüssiges Phosphoroxychlorid oder die äquivalente Menge desselben die gesuchte Verbindung nicht, ebensowenig die Reaction zwischen Kaliumnitrat und Schwefelsäuremono-chlorhydrin oder Sulfurylchlorid. Die Einwirkung eines Säurechlorides auf ein Nitrat erscheint in allen Fällen nur Stickstoffdioxyd und Chlor zu geben. Die Wiederholung von Hasenbach's Versuch, das Nitrylchlorid durch Hindurchleiten einer Mischung von Stickstoffdioxyd und Chlor durch eine rothglühende Röhre zu gewinnen ergab Stickstoffdioxyd und Nitrosylchlorid in welchen freies Chlor gelöst war; freier Sauerstoff befand sich in den uncondensirbaren Gasen. Wurde das Gemenge der Gase durch eine auf 130—150° erwärmte U-Röhre geleitet, so erhielt man Stickstoffdioxyd und freies Chlor.

Schertel.

Mittheilungen über das Operment des Handels und über die Entharung der Häute von Terreil (*Bull. soc. chim.* 484—487). Das fabrikmässig dargestellte Schwefelarsen enthält 0.3—2 pCt. nicht flüchtige Verunreinigungen (Schwefelcalcium, Schwefeleisen, Thon und Quarz). In Proben von spanischer Herkunft finden sich bisweilen wägbare Mengen von Schwefelquecksilber. Arsenige Säure findet sich in jedem Operment des Handels. Zeigen sich nach der Entharung auf den Fellen schwarze Flecken, so sind dieselben durch Berührung der Haut mit rostigem Eisen verursacht.

Schertel.

Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Absorptionsfähigkeit der Thierkohle von Otto Moszeick (*Arch. f. Anat. u. Physiol., physiol. Abth.* 1885, 275—283). Wie zuerst Filhol¹⁾ beobachtete, absorbiert die Thierkohle bei höheren Temperaturen mehr organische Stoffe als in der Kälte. Nach dem Vorgange von Paul Szag²⁾ machte Verfasser unter Leitung von Langendorff eingehendere Versuche über dieses Verhalten. Traubenzucker, Glykogen, Pikrocarmin, indigoschwefelsaures Natron wurden von Fleischkohle in der Siedehitze stärker absorbiert als bei niedrigeren Temperaturen. Die beim Erhitzen eintretende Bewegung der Flüssigkeiten erklärt dieses Resultat nur zum Theil, denn die Differenzen treten auch in Portionen auf, die gleichmässig geschüttelt werden. Die absorbierten Substanzen werden an kochendes Wasser nur spurweise abgegeben.

Hertel.

Ueber einen neuen Schwefelwasserstoffgas-Apparat von John J. Barlow (*Chem. News* 53, 231—232). Der Beschreibung ist eine Zeichnung beigelegt. Die Construction des Apparates unterscheidet sich im Princip nicht wesentlich von den jetzt gebräuchlichen.

F. Mylius.

Pipette zur Dichtigkeitsbestimmung von L. Amat (*Bull. Soc. chim.* XV, 482—484). Der Apparat besteht aus einer mit Millimetertheilung versehenen Glasröhre, an deren oberem Theile ein U-förmiges Manometerrohr gleichfalls mit Millimetertheilung seitlich angeschmolzen ist. Saugt man in der Glasröhre die zu untersuchende Flüssigkeit auf, so entsteht eine Niveaudifferenz in der Flüssigkeit der Manometeröhre, welche der angesaugten Flüssigkeitssäule entspricht.

Schertel.

Ein neues Ureometer von G. Frutiger (*Bull. soc. chim.* XLV, 504). Der Apparat vermeidet die Röhre mit Quecksilber des Yron-schen Apparates; wegen der Details der Einrichtung muss auf die Zeichnung des Originalen verwiesen werden.

Schertel.

¹⁾ *Ann. de chim.* T. 35. Filhol's Angabe, dass der Farbstoff des Rothweins in der Wärme weniger gut absorbiert würde, konnte Verfasser nicht bestätigen.

²⁾ Ueber die Absorptionsfähigkeit der Thierkohle gegenüber organischen Stoffen. Inaug.-Diss. Königsberg 1883.

Organische Chemie.

Darstellung der sublimirten Oxalsäure von Henry Hussenot (*Monit. scientif.* 1886. 584). Die Methode von Hampe (*diese Berichte* XVI, 809) wird in folgender Weise abgeändert: Eine Glimmerscheibe mit etwa 30 Oeffnungen von höchstens 1 mm Weite wird in ein Becherglas ohne Boden von etwa 7 cm Durchmesser und gleicher Höhe eingekittet. Aus starkem Papier werden nun Scheiben geschnitten, welche eine Art runden Tisches mit zwei oder drei Etagen bilden, dessen Beine in das cylinderrörmige Glas eingezwängt sind. Die untere Scheibe hat etwa 4 cm Durchmesser und befindet sich etwa 3 cm über der Glimmerscheibe; die anderen sind von grösserem Durchmesser. Der Apparat wird in eine Platin- oder Kupferschale gestellt und über mässiger Flamme erwärmt. Dann hebt man den Glascylinder, der mit einem umgekehrten Trichter bedeckt ist, wirft in die Schale etwas unkrystallisirte und getrocknete Oxalsäure und lässt dieselbe sublimiren. Die Ausbeute ist weit grösser als mit Hampe's Vorrichtung. Verfasser lässt die Säure vor dem Gebrauche an der freien Luft das Krystallwasser aufnehmen. Schertel.

Zur Kenntniss des Berthollet'schen Knallsilbers von F. Raschig (*Ann.* 233. 93—101). Das zur Untersuchung benutzte Berthollet'sche Knallsilber wurde als eine schwarze, krystallinische Masse oder als schwarzes Pulver erhalten, wenn man feuchtes Silberoxyd, aus 1 g Nitrat herrührend, in 2 ccm Ammoniak (25procentig) löste und die Lösung entweder 16—20 Stunden im Finstern stehen liess, oder auf dem Wasserbade erwärmte, oder mit 10 Volumen Alkohol versetzt 16—20 Stunden im Dunkeln stehen liess. Um das Verhältniss des Silbers zum Stickstoff im Knallsilber zu ermitteln, digerirt man es mit sehr verdünnter Schwefelsäure, welche beigemischtes, metallisches Silber zurücklässt, während das in der Verbindung enthaltene Metall als Sulfat und der Stickstoff als Ammoniak in Lösung gehen; die beiden Elemente wurden darnach als Chlorid resp. als Platindoppelsalz bestimmt. Die Analysen lassen erkennen, dass reines Knallsilber die Formel NAg_3 besitzt; nur zweimal entsprach es der Formel NHAg_2 . Zuweilen wurde der Werth des Silbers höher gefunden, was einer Beimischung von Silberoxyd zuzuschreiben ist. Das dem Knallsilber meist beigemischte metallische Silber tritt in wechselnden Mengen auf und ist ein Zersetzungsproduct des Knallsilbers: wird nämlich die ammoniakalische Silberlösung nur bis zur eben vollendeten Bildung des Knallsilbers erwärmt, so erhält man ein von metallischem Silber freies Präparat, während durch längeres Erwärmen

der Lösung ein Theil des Knallsilbers in Stickstoff und Silber zerfällt (schliesslich tritt Explosion ein). — Bei vorliegender Untersuchung wurden, obwohl man es immer nur mit dem angefeuchteten Körper zu thun hatte, öfters heftige Explosionen beobachtet. — Knallsilber löst sich sehr langsam unter Hinterlassung des eingeschlossenen Metalls in Ammoniak und wird von Cyankalium fast momentan gelöst, wobei offenbar, ähnlich wie bei dem Jodstickstoff (Raschig, *diese Berichte* XVIII, Ref. 600), folgende Reaction eintritt: $\text{NAg}_3 + 3\text{KCy} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + 3\text{KOH} + 3\text{AgCy}$.
Gabriel.

Ueber das ätherische Oel von Citrus Limetta von F. Watts (*Chem. Soc.* 1886, I, 316). In dem Referate *diese Berichte* XIX, Ref. 346, steht irrthümlich: »Ueber das ätherische Oel der Lindenblätter (Citrus Limetta)«. Es handelt sich um das Limettöl aus den Fruchtschalen des in Ostindien einheimischen *C. Limetta* Risso. Vergl. auch Vohl, Jahresber. 1853, 516 und Wright, Jahresber. 1877, 957.
Schotten

Cyclamose, ein neuer Zucker, von Gustav Michaud (*Chem. News* 53, 232). Der aus Cyclamen Europaeum dargestellte Zucker soll die Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ besitzen. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure findet Inversion statt. Sein Drehungsvermögen ist $= -15.15$; durch verdünnte Salzsäure wird es auf -66.54 gesteigert. Man vermisst Angaben über die Gestalt und die Löslichkeitsverhältnisse der Substanz.
F. Mylius.

Studie über einige Derivate des Menthols von M. G. Arth (*Ann. chim. phys.* 7, 433—499). Der umfangreichen Abhandlung liegt eine sorgfältige Untersuchung des Menthols zu Grunde, deren Anfänge bereits in *diesen Berichten* XVII, Ref. 210, besprochen worden sind. Bei der directen Oxydation des Menthols, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$, mit Hülfe von Kaliumpermanganat, wird eine Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ gebildet, Oxymenthylsäure, welche mit der Valerylvaleriansäure isomer, aber nicht identisch ist. Die Oxymenthylsäure bildet eine dicke Flüssigkeit, welche unter Atmosphärendruck bei 280° , unter 15 mm Druck bei $173-175^\circ$ siedet, in Wasser wenig, in Alkohol und in Aether leicht löslich ist und einen schwachen Geruch besitzt. Ihre Isolirung geschah mit Hülfe des in Wasser schwer löslichen, krystallisirten Silbersalzes, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{AgO}_3$. Die Alkalisalze sind krystallisirt und sehr leicht löslich, ebenso die Salze der alkalischen Erden; mit den Lösungen schwerer Metalle erhält man Niederschläge. Der Methyläther, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}(\text{CH}_3)\text{O}_3$, aus dem Silbersalz und Jodmethyl gewonnen, siedet unter einem Druck von 17 mm bei 136 bis 137° , der Aethyläther bei 145° (15 mm) unter geringer Zersetzung. Eine Acetylgruppe in das Molekül des Aethers einzuführen, gelang

nicht. Ein weiteres Oxydationsproduct des Menthols ist β -Pimelinsäure (acide- β -pimelique), $C_7H_{12}O_4$. Mit Hülfe des leicht löslichen, krystallisirten Ammoniaksalzes isolirt und gereinigt, bildet sie feine Nadeln vom Schmelzpunkt $86-87.5^\circ$, äusserst leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Sie erwies sich Baryt gegenüber als zweibasisch und gehört der Oxalsäurereihe an; am nächsten steht sie der α -Pimelinsäure vom Schmelzpunkt 114° , welche durch Einwirkung schmelzenden Kalis auf Camphersäure entsteht. Als Nebenproducte bei der Oxydation des Menthols wurden isolirt Buttersäure, Propionsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Kohlensäure. Dem Cyan gegenüber verhält sich das Menthol wie das Camphol, aus welchem Haller ein Urethan zu bilden vermochte. Das Urethan des Menthols, $C_{11}H_{21}NO_2$, wird erhalten, wenn man in eine Auflösung von Mentholnatrium in Toluol Cyangas oder Chloreycan leitet und das Reactionsproduct mit Wasser behandelt. Es bildet farb- und geruchlose, prismatische Nadeln mit rhombischer Grundlage, welche bei 165° schmelzen und sublimirbar sind; es löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und in Essigsäure und ist unlöslich in Wasser. Sein spezifisches Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = -85.11^\circ$. Es zerfällt mit Wasser oder Salzsäure bei höherem Druck oder höherer Temperatur in Kohlensäure, Ammoniak und Menthol, mit Essigsäureanhydrid in Kohlensäure, Acetamid und Mentholacetat, $C_{11}H_{21}NO_2 + (C_2H_3O)_2O = CO_2 + C_2H_3ONH_2 + C_{10}H_{19}O(C_2H_3O)$. Das Urethan condensirt sich mit Benzaldehyd (unter Beihülfe von Salzsäure) zu Benzylidenmenthylurethan, $(C_{10}H_{19}O \cdots CO \cdots NH)_2 = CH \cdots C_6H_5$, in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 143° , welche beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wieder in ihre Componenten zerfallen. Das Urethan des Menthols liefert als Zersetzungsproduct jenseits 200° Cyansäure und wird durch Digestion mit alkoholischem Kali übergeführt in Menthol, Wasser und Kaliumcyanat, $C_{11}H_{21}NO_2 + KOH = C_{10}H_{20}O + H_2O + CNKO$. Menthylearbonat, $(C_{10}H_{19}O)_2CO$, wird bei der Darstellung des Urethans aus den alkoholischen Mutterlaugen als Nebenproduct gewonnen. Es bildet perlmutterglänzende Krystalle, welche bei 105° schmelzen, in Alkohol schwer, in Benzol, Toluol und Aether leicht löslich sind und aus Letzterem Lösungsmittel in messbarer Grösse erhalten werden. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -92.52^\circ$. Der Körper zerfällt beim andauernden Erhitzen mit alkoholischem Kali in Kohlensäure und Menthol. Bei der Bildung des Menthylurethans wird der Cyansäureäther, $C_{10}H_{19}CNO$, als Zwischenproduct angenommen; die Bildung des Kohlensäureäthers erklärt sich aus folgender Gleichung: $C_{10}H_{19}CNO + C_{10}H_{20}O + H_2O = CO(C_{10}H_{19}O)_2 + NH_3$. — Das Menthylchlorid von Oppenheim, $C_{10}H_{19}Cl$, welches er aus Menthol und Salzsäure gewann, ist identisch mit dem Hydrochlorat des Menthens, welches vom Verfasser aus Menthen,

$C_{10}H_{18}$, und Chlorwasserstoff erhalten wurde. Es gelang nicht, Menthylderivate aus dem Chlorid zu erzeugen, denn dasselbe zerfällt stets in Menthylen und Chlorwasserstoff. Von Aethern des Menthol werden folgende neu erhalten: Menthylbenzoat, $C_6H_5COOC_{10}H_{19}$, durch Erhitzen von Menthol mit Benzoësäure auf 170° im geschlossenen Rohr. Krystalle vom Schmelzpunkt 54° , gegen 230° siedend. Im geschlossenen Rohr auf 250° erhitzt, zerfällt es in Benzoësäure und Menthen. — Menthylsuccinat, $C_2H_4(COOC_{10}H_{19})_2$, durch Erhitzen von Menthol mit Bernsteinsäure auf $140-150^\circ$ erhalten, bildet rhombische Octaëder, schmilzt bei 62° und siedet oberhalb 220° ; beim Verseifen entsteht neben Bernsteinsäure Menthol, beim Erhitzen für sich Menthen. Es ist linksdrehend, $[\alpha]_D = -81.52^\circ$. — Menthylbernsteinsäure, $C_2H_4(COOH)(COOC_{10}H_{19})$, entsteht bei der Digestion von Menthol mit Bernsteinsäureanhydrid, schmilzt gegen 62° und besitzt in Benzollösung die spezifische Rotation $[\alpha]_D = -59.63^\circ$. Die Salze mit Alkalien sind in Wasser leicht, mit alkalischen Erden, sowie das Silber- und das Goldsalz in Wasser schwer löslich und krystallirt. Menthylphtalat, $C_6H_4(COOC_{10}H_{19})_2$, aus Phtalsäure und Menthol, schmilzt bei 133° und bildet Krystalle des rhombischen Systems, $[\alpha]_D = -94.72^\circ$. Menthylphtalsäure, $C_6H_4(COOH)(COOC_{10}H_{19})$, mit Hilfe von Phtalsäureanhydrid dargestellt, bildet mikroskopische Nadeln vom Schmelzpunkt 110° und der Rotation $[\alpha]_D = 105.55^\circ$. Eine starke Säure, welche mit schweren Metallen unlösliche Salze liefert. Der Verfasser zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass das Menthol ein (primärer oder secundärer) Alkohol ist, welcher dem Camphol an die Seite gestellt werden muss. E. Mylius.

Ueber ein Isomeres des Tetrabromhydrocamphens von W. de la Royère (*Bull. acad. Belg.* X, 759—765). Bei der Darstellung des Tetrabromhydrocamphens aus Chlorbromphosphor und Campher (vergl. diese Berichte XVIII, Ref. 702) wird als Nebenproduct ein Oel erhalten, welches selbst nach Monaten nicht krystallisirt. Auf Zusatz von Essigsäure scheidet sich jedoch nach längerer Zeit eine Krystallmasse ab, welche aus Alkohol umkrystallisirt werden kann und welche vom Verfasser als ein isomeres, ein β -Tetrabromhydrocamphen, $C_{10}H_{14}Br_4$, beschrieben wird. Von der früher beschriebenen α -Verbindung unterscheidet sich diese Substanz durch die grössere Löslichkeit in Chloroform und in Alkohol, durch den niedrigeren Schmelzpunkt 138° und durch den grösseren Umfang der Krystalle, welche central gruppirte Tafeln bilden. Das spezifische Gewicht ist 1.93711 (gegen 2.2042 der α -Verbindung). Die spezifische Rotation ist $= 12.2^\circ$ (gegen 89.22° der α -Verbindung). Eine chemische Verschiedenheit der Verbindungen konnte bis jetzt nicht aufgefunden werden, so dass an eine physikalische Isomerie gedacht wird.

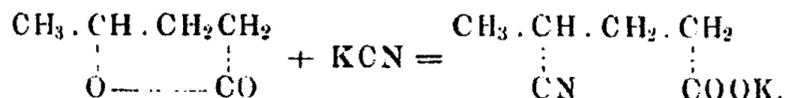
E. Mylius.

***p*-Benzylphenol und seine Derivate, und ein isomeres Benzylphenol** von E. Rennie (*Chem. Soc.* 1886, I, 406—411). Das aus der Lösung des Kaliumsalzes des Dinitro-*p*-Benzylphenols (vergl. *diese Berichte* XV, 363 u. 1581) durch Chlorbaryum gefällte Baryumsalz krystallisirt aus Wasser in gelben, wasserfreien Prismen. Beim Erwärmen des *p*-benzylphenolsauren Kalis mit concentrirter Salpetersäure entsteht Trinitro-*p*-Benzylphenol, beim Kochen mit schwach verdünnter Salpetersäure aber Pikrinsäure. Wird der Rückstand der alkoholischen Mutterlaugen des *p*-Benzylphenols mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, die Lösung mit Baryumcarbonat neutralisirt, gekocht und filtrirt, so lässt sich aus dem Filtrat durch Barythydrat das basische Baryumsalz der *p*-Benzylphenolsulfosäure fällen, in Lösung bleibt das Baryumsalz einer isomeren Säure, wahrscheinlich der *o*-Benzylphenolsulfosäure, deren Kaliumsalz mit $2\frac{1}{2}$ aq. in Nadeln krystallisirt. Salpetersäure (1:1) verwandelt dieses Salz in der Kälte in das aus Alkohol in gelblichen Blättchen krystallisirende Mononitro-*o*-benzylphenolsulfosaure Kali. Wärme, schwach verdünnte Salpetersäure verwandelt dieses Salz in das aus Alkohol in gelblichen Rosetten krystallisirende, bei 81—82° schmelzende Dinitrobenzylphenol. Brom scheint aus dem *o*-benzylphenolsulfosauren Kali das einfach bromirte Salz neben Dibrombenzylphenol zu bilden, aus dem nitrirten benzylphenolsulfosaurem Kali ein gegen 110° schmelzendes Nitrobrom-*o*-Benzylphenol.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Lactone von Wilhelm Wislicenus (*Ann.* 233, 101—116). I. Phthalid und Cyankalium geben, wie Verfasser bereits in *diesen Berichten* XVIII, 172, mitgetheilt hat, auf 180—185° erhitzt, Benzylecyanid-*o*-carbonsäure, aus welcher durch Kochen mit Alkali Phenylacetyl-*o*-carbonsäure vom Schmelzpunkt 175° (nicht 173.5°) entsteht. Lässt man die beiden Substanzen oberhalb 190° auf einander wirken (vergl. *Ann.* l. c.), so entsteht auf Zusatz von Wasser keine völlige Lösung, sondern es bleibt ein voluminöser Rückstand. Letzterer wurde in 90proc. Alkohol gelöst, diese Lösung schied beim Erkalten mikroskopische, haarfeine, verfilzte Nadeln eines Kalisalzes ab, aus welcher die freie Säure in mikroskopischen, zu Flocken vereinten Nadeln erhalten wurde: selbige schmilzt unter Zersetzung bei 240—245°, ist etwas in Alkohol und heissem Wasser, gar nicht in Aether, Benzol u. s. w. löslich, schmeckt bitter, hat die Formel $C_{18}H_{12}N_2O_3$ und tauscht 1 Wasserstoffatom gegen Silber aus. Das Silbersalz ist ganz unlöslich. — II. Valerolacton (10 g) und Cyankalium (8 g) wurden 3—5 Stunden auf 280—290° erhitzt. Die erstarrte, schwarze Schmelze in Wasser gelöst, mit Aether von unverändertem Lacton befreit, darnach stark angesäuert, nach einigen Stunden von öligen

Verunreinigungen befreit, dann mit Aether mehrfach extrahirt und letzterer verdunstet; das dabei verbleibende Oel wurde bei 100mm Druck fractionirt und der bei 180—220° übergehende Antheil gesammelt. Letzterer siedet unter partiellem Zerfall bei 275° unter Atmosphärendruck und erstarrt langsam zu einem Krystallbrei, den man abpresst und aus Aether in Prismen vom Schmelzpunkt 95—96° gewinnt. Die Substanz löst sich ziemlich leicht in Wasser und Benzol, sehr leicht in Chloroform, schwerer in Aether und stellt γ -Cyanvaleriansäure, $C_6H_7NO_2$, dar, deren Bildung aus folgender Gleichung ersichtlich ist:



Wie vorauszusetzen war, geht die Säure durch Kochen mit Natronlauge in Ammoniak und α -Methylglutarsäure, $CH_3 \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ (Schmelzp. 77°), über. Gabriel.

Ueber Nitroazokörper und Bromsubstitutionsproducte des Azobenzols von J. V. Janovsky (*Monatsh. f. Chem.* 7, 124—138). Im Anschluss an frühere Arbeiten (Janovsky und Erb, *diese Berichte* XVIII, 1133) findet Verfasser, dass durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf *p*-Nitroazobenzol nicht ein dem bei 160°¹⁾ schmelzenden Trinitroazobenzol ähnliches Product, sondern ein Gemisch zweier Trinitroazobenzole entsteht, welche durch Alkohol oder Aceton getrennt werden: Das leichter lösliche (Petriew) bildet mikroskopische, rhombische, ockergelbe Nadeln, schmilzt bei 112° (corr. 114.3°), liefert *p*-Phenylendiamin beim Abbau, färbt sich (in alkoholischer Lösung) mit Natronlauge und Ammoniumhydrosulfid grün, dann olivenbraun, und hat die Constitution $(4)NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ (2.3 oder 2.6; 2.5; 3.5); das schwerlösliche Product bildet schwefelgelbe, rhombische Tafeln, schmilzt bei 170° (corr. 176°), wird durch Natronlauge und Ammoniumhydrosulfid olivengrün, dann braungelb, löst sich schwer in Alkohol und Aceton, entsteht auch aus Di-*m*-dinitroazobenzol und rauchender Salpetersäure, hat also die Constitution $(3)NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ [3:4]. Bei der letzt erwähnten Nitrirung des Di-*m*-dinitroazobenzols tritt ausserdem ein in Alkohol und Aceton leicht lösliches Trinitroazobenzol, $(3)NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ [3:2 oder 5 oder 6] auf, welches bei 124° (corr. 126.8°) schmilzt, hellgelbe Prismen darstellt und mit Natron und Ammonhydrosulfid smaragdgrün, später gelbroth wird. — *o*-Nitroazobenzol, $(1)NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$, Schmelzpunkt 127° (corr. 129.9°), entsteht, wenn man eine Lösung von Azobenzol bei 40—50° in Eis-

¹⁾ Der Schmelzpunkt ist früher (l. c. 1135) irrthümlich zu 163° angegeben.

essig mit einer die theoretische Menge wenig übersteigenden Quantität Salpetersäure (1.52) versetzt und die ausgeschiedenen, orangerothern Nadeln aus Alkohol oder Aceton umkrystallisirt; die Substanz färbt sich durch Natron und Ammonhydrosulfid grün, dann braungelb, und wird zu Anilin und *o*-Phenylendiamin reducirt. — Drei neue Dinitroazobenzole: 1. $(4)\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ (2), entsteht in Form flacher, perlmutterglänzender, orangerother Nadeln vom Schmelzpunkt 208° (corr. 214°), wenn die vorstehend genannte *o*-Verbindung in Salpetersäure (1.3) gelöst und dann mit rauchender Salpetersäure (1.51) versetzt wird; es ist schwer löslich in heissem Alkohol, leichter in heissem Aceton; wird mit Natron und Ammonhydrosulfid blau, nach und nach violettblau und giebt, reducirt, *p*- und (?) *o*-Phenylendiamin. 2. $(3)? \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ (4) tritt als Nebenproduct bei der Nitrirung der Azobenzol-*p*-sulfosäure (*diese Berichte* XV, 2370) auf, krystallisirt in linsenförmigen, orangerothern Blättchen, schmilzt bei 205° (corr. 211°) und giebt mit Natron und Ammonhydrosulfid eine bleibend blaue Lösung. 3. Ein Dinitroazobenzol unbekannter Constitution hat Verfasser (Wien, *Akad. Ber.* 91, 217) beim heissen Nitriren des Azobenzols erhalten; es schmilzt bei 180° (corr. 185°), bildet asbestähnliche, blassgelbe Nadeln, und wird durch Ammonhydrosulfid und Natron blau und dann braun gefärbt. — Zwei Monobromazobenzole, ein leichter in Alkohol lösliches, vom Schmelzpunkt 85° (uncorr.) in goldgelben, flachen Nadeln und ein schwerlösliches vom Schmelzpunkt 187° in sattgelben Blättchen, entstehen, wenn man gleiche Theile Brom und Azobenzol in Eisessig auf dem Wasserbade am Rückflusskühler kurze Zeit erwärmt, und die Erwärmung unterbricht, so lange die Flüssigkeit braunroth gefärbt ist.

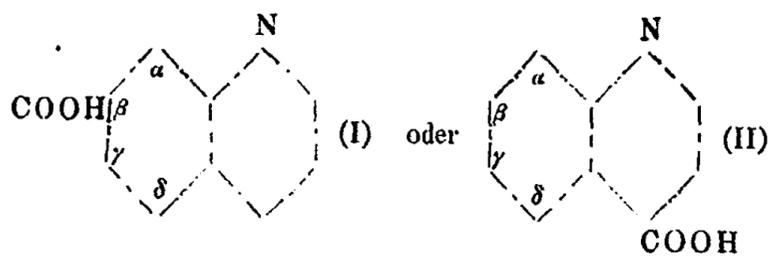
Gabriel.

Die Wirkung des Chloraluminiums auf die gebromten, gechlorten und jodirten Naphtaline von Léon Roux (*Bull. soc. chim.* XLV, 510). Wird Naphtalin in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit Brom behandelt, so entsteht α -Bromnaphtalin ohne Beimengung einer Spur des β -Substitutionsproductes. Wird eine Lösung des α -Bromnaphtalin in Schwefelkohlenstoff mit frisch sublimirten Chloraluminium auf dem Wasserbade erwärmt, so dass der Schwefelkohlenstoff schwach siedet, so schwärzt sich die Mischung und verdickt sich etwas. Das flüssige Reactionsproduct, das sich von einem theerartigen abgiessen lässt, besteht neben unverändertem α -Bromnaphtalin aus Naphtalin β -Monobromnaphtalin und Dibromnaphtalin. Das β -Bromnaphtalin krystallisirt in Blättern des orthorhombischen Systems, besitzt bei 0° das spec. Gewicht 1.605, schmilzt bei 59° (nach Palm bei 68° , siehe *diese Berichte* IX, 500) und siedet bei 280 — 285° . Wird Naphtalin in Gegenwart von Chloraluminium der Einwirkung von Brom aus-

gesetzt, so erhält man nur die α -Modification. In ähnlicher Weise wie beim α -Bromnaphthalin verläuft die Einwirkung des Chloraluminiums auf das α -Monochlornaphthalin; nur ist die Menge des entstehenden β -Monochlornaphthalins beträchtlich geringer. Unter gleichen Umständen liefert Jodnaphthalin neben undestillierbaren Theersubstanzen nur Naphthalin und freies Jod und zwar auf 1 Molekül Naphthalin 1 Molekül J_2 . Wird eine Mischung von α -Bromnaphthalin und Toluol auf dem Wasserbade unter allmählichem Zusatz von Chloraluminium erwärmt, sodann mit kaltem Wasser behandelt und destillirt, so erhält man neben viel Naphthalin und etwas β -Bromnaphthalin eine zwischen 175 und 200° siedende Flüssigkeit, welche nach der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure den Siedepunkt 180—184 besitzt und ein Gemenge der Bromtoluole darstellt. Es hat also zwischen Toluol und Bromnaphthalin ein einfacher Austausch stattgefunden.

Schertel.

Constitution einiger Chinolinderivate von Zd. H. Skraup und Ph. Brunner (*Monatsh. f. Chem.* 7, 139—157). Verfasser stellen *m*-Toluchinolin in der früher angegebenen Weise (nur wurde statt Nitrobenzols *o*-Nitrophenol zugesetzt) dar und verwandeln das wie üblich gereinigte Oel in alkoholischer Lösung in das saure Sulfat, um ein event. beigemischtes Isomeres zu isoliren: Die aus den Krystallen abgeschiedene Base (A) (Hauptmenge) siedet bei 250°, die aus den Mutterlaugen gewonnene (B) bei 250°; die Platinsalze beider $(C_{10}H_9N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$ schmelzen bei 223—224°, das Pikrat aus A bei 237°, das aus B einestheils bei 197—198°, anderentheils immer näher zu 237°, das Chromat aus A ist schwerlöslich (Schmelzp. 88—89°), dasjenige aus den höher siedenden Theilen von B ist leicht löslich. Das *m*-Toluchinolin (A) (2 g) wurde mit 3 g Chromsäure, 4 g Schwefelsäure und 15 g Wasser 3 Stunden im Rohr auf 150° erhitzt, die unveränderte Base abgeblasen und die entstandene Chinolincarbonsäure, $C_{10}H_7NO_2$, durch das Baryum- und Kupfersalz gereinigt; sie schmilzt bei 247° und bildet feine Nadelchen; Salze: $C_{10}H_6NO_2CuOH + H_2O$, grüne Kugeln; $C_{10}H_7NO_2 \cdot HCl + H_2O$, schweres, in Salzsäure schwerlösliches Krystallpulver; Triklin [$a:b:c = 0.4493:1:0.3774$; $\xi = 88^\circ 29.1$, $\eta = 118^\circ 36.5$, $\zeta = 92^\circ 45.9$; 010, 110, $\bar{1}\bar{1}0$, 011, $0\bar{1}\bar{1}$]; $(C_{10}H_7NO_2)_2H_2PtCl_6$, dunkelorange-rothe Prismen, monoklin [$a:b:c = 0.6923:1:0.6026$; $\eta = 103^\circ 12.3$; 110, 101, $\bar{1}01$]. — Die vorliegende Säure ist die siebente (letzte) noch fehlende Monocarbonsäure des Chinolins; gemäss ihrer Entstehung aus *m*-Amidotoluol kann sie die Formel



aufweisen. Um darüber Gewissheit zu erlangen, wurden folgende Versuche¹⁾ angestellt. Man reducirt Nitroterephthalsäure (ihr Silbersalz bildet ein feinsandiges, gelbliches Pulver) mit 3 Atom Zinn zu Amidoterephthalsäure und führte letztere (4 g) durch einstündiges Erhitzen mit 1.9 g *o*-Nitrophenol, 5.5 g Glycerin und 6.6 g Schwefelsäure bei 160–180° in α - δ -Chinolindicarbonsäure, $C_{11}H_7NO_4$, über; selbige ist sehr wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, bildet Nadelbüschel, schmilzt bei 263–270° und krystallisirt mit $2H_2O$; Salze: $(C_{11}H_5NO_4Cu)_2 + Cu(OH)_2 + H_2O$, blau, flockig; $C_{11}H_7NO_4 \cdot HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$, ein in Salzsäure nahezu unlösliches, durch Wasser zersetzliches Krystallpulver; $(C_{11}H_7NO_4)_2 H_2PtCl_6$, gelbrothes, durch Wasser zersetzliches Krystallpulver. Die Dicarbonsäure spaltet beim Erhitzen auf 270° ein Molekül Kohlensäure ab und geht zum kleinern Theil α (= *o*-)Chinolinecarbonsäure (Schmelzp. 186 bis 187.5°) und in überwiegender Menge in die aus *m*-Amidobenzoësäure nach der Skraup'schen Synthese erhältlichen Chinolinecarbonsäure (Schmelzpunkt über 357°) über; letztere ist also, da sie aus der obigen Dicarbonsäure, $(COOH : COOH = \alpha : \delta)$, entsteht, die δ - (oder Ana)-Säure, und für die weiter oben genannte, bei 247° schmelzende Säure bleibt mithin nur die Formel I übrig, d. h. sie ist β -Chinolinecarbonsäure. — Verfasser stellen die Schmelzpunkte, Salze etc. der 7 Chinolinmonocarbonsäuren tabellarisch zusammen. Verfasser schlagen schliesslich vor, die Carbonsäuren des Chinolins, welche $(COOH)$ im Benzolring enthalten, Ortho-, Meta-, Para-, Ana (= δ -)Chinolinbenzcarbonsäuren zu nennen, und diejenigen, welche $(COOH)$ im Pyridinring enthalten, mit (α, β, γ) Chinolinecarbonsäuren zu bezeichnen: Darnach ist z. B. die obige Dicarbonsäure α -*o*-Chinolinbenzdicarbonsäure, und die über 237° resp. die bei 247° schmelzende Säure α - resp. *m*-Chinolinbenzcarbonsäure.

Gabriel.

Ueber die Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe mit den Radicalen der aromatischen Reihe von A. Michaelis (*Ann.* 238, 39–92; vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 562).

¹⁾ Ueber ähnliche Constitutionsbestimmungen vergl. Gattermann und Kaiser, *Diese Berichte* XVIII, 2602 und 3245; Lothar Meyer, ebend. 2902; Metzger, ebend. XVII, 186.

8. Abhandlung. Ueber aromatische Antimonverbindungen von A. Michaelis und A. Reese (pg. 39—60. Vorläufige Mittheilung in *diesen Berichten* XV, 2876). Nach einer kurzen Uebersicht über die organischen Antimonverbindungen beschreiben Verfasser die Darstellung des Triphenylstibins, $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. 40 g Antimonchlorür und 60 g Brom- oder besser 40 g Chlorbenzol werden in 4 Volumen Benzol gelöst, mit 50 g Natriumscheiben versetzt und nach 24stündigem Stehen einige Stunden erwärmt: da ausser dem Stibin noch gewisse Mengen Di- und Triphenylstibinchlorid [$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}_3$ resp. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbCl}_2$] resp. Triphenylstibinoxyd entstanden sind, so wird der nach dem Verdunsten der Benzollösung bleibende Rückstand mit salzsäurehaltigem Alkohol erwärmt, wodurch alles Diphenylstibinchlorid gelöst und vorhandenes Triphenylstibinoxyd in -chlorid verwandelt wird. Der alkoholunlösliche Rückstand, ein Gemisch von Triphenylstibin und dessen Chlorid, wird mit Petroleumäther übergossen und mit Chlor behandelt, wodurch Triphenylstibinchlorid ausfällt, welches durch Umkrystallisiren gereinigt, in alkoholischem Ammoniak gelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zu Triphenylstibin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbCl}_2 + \text{H}_2\text{S} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb} + 3\text{HCl} + \text{S}$, reducirt wird. Letzteres hat die Dichte 1.4998 bei 12° , krystallisirt asymmetrisch ($a:b:c = 0.69695:1:0.88938$; $\alpha = 100^\circ 37' 50''$, $\beta = 103^\circ 36' 50''$, $\gamma = 75^\circ 25'$; $010, 0\bar{1}1, 0\bar{1}\bar{1}, 11\bar{1}, 100, 1\bar{1}\bar{1}, 001, 00\bar{1}, 0\bar{1}0$), schmilzt bei 48° , siedet bei 360° nicht ganz ohne Zersetzung, setzt sich mit Kupfer- und Quecksilberchlorid um nach den Gleichungen $2\text{CuCl}_2 + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbCl}_2 + \text{Cu}_2\text{Cl}_2$; $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb} + 3\text{HgCl}_2 = \text{SbCl}_3 + 3\text{HgClC}_6\text{H}_5$ und giebt mit Chlor Triphenylstibindichlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbCl}_2$, lange, dünne Nadeln, welche nicht von Ligroin, schwer von Aether und kaltem Alkohol, leicht von Benzol und Schwefelkohlenstoff gelöst, von Wasser nicht verändert werden und bei 143° schmelzen. Das analoge Dibromid (Nadeln) schmilzt bei 216° und ist nicht oder schwer löslich in Petroleumäther, Alkohol und Aether, leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff und heissem Eisessig. Das Dijodid bildet sehr schwach gelbliche Tafeln vom Schmelzpunkt 153° , ist nicht in Petroleumäther, Alkohol und Aether, leicht in Benzol löslich. — Triphenylstibinoxyd, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}(\text{OH})_2$, entsteht aus den obigen Halogenderivaten durch alkoholisches Kali, ist ein weisses Pulver, schmilzt bei 212° , löst sich in Eisessig und Alkohol, nicht in Aether und Petroleumäther, etwas in wässrigen Alkalien und giebt mit Salpetersäure Triphenylstibinoxydnitrat, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}(\text{NO}_3)_2$, welches bei 125° schmelzende, nicht in Wasser, leicht in Alkohol lösliche Blättchen bildet. Triphenylstibinsulfid war nicht zu erhalten. Mit Jodmethyl auf 200° erhitzt reagirt Triphenylstibin wie folgt: $5\text{CH}_3\text{J} + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb} = \text{C}_2\text{H}_6(?) + 3\text{C}_6\text{H}_5\text{J} + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbJ}_2$ und zwar tritt letztere Verbindung als ziegelrothes, polymeres Trimethylstibinjodid

(vergl. Landolt, *Journ. pr. Chem.* 84, 326) auf. Durch Einwirkung von Zink- und Jodmethyl bei 100° auf Triphenylstibin wurde $(\text{CH}_3)_4\text{SbJ}$, durch Zinkmethyl bei 200° Antimon, Zink, Benzol und Toluol erhalten. — Brombenzol und Antimonchlorid wurden mit $\frac{1}{3}$ der oben benutzten Natriummenge in Benzol zusammengebracht, nach beendeter Reaction das Benzol entfernt, der Rückstand wie oben mit alkoholischer Salzsäure behandelt, der Alkohol abdestillirt und das dabei bleibende Oel mit Salzsäure wiederholt ausgekocht: das Filtrat liess beim Erkalten Diphenylstibinchlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$, in Nadeln ausfallen, welches sich in dünner, heisser Salzsäure, nicht in Wasser löst, beim Erhitzen saures Wasser abgibt, darnach bei 180° schmilzt und in alkoholischer Lösung auf Zusatz von Ammoniak Diphenylstibinsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbO.OH}$, liefert. Letztere ist ein leichtes, weisses Pulver, löst sich in Eisessig und in Natronlauge, schmilzt beim schnellen Erhitzen und, wenn man sie langsam erhitzt, verändert sie sich bei 250° und zersetzt sich oberhalb dieser Temperatur ohne Schmelzung.

Gabriel.

9. Abhandlung. Ueber Benzylarsenverbindungen von A. Michaelis und U. Paetow (pg. 60—92). Verfasser haben einige Resultate vorliegender Arbeit bereits selber in *diesen Berichten* XVI, 41 mitgetheilt. Nachzutragen ist folgendes. Aus 100 g Benzylchlorid und 72 g Arsenchlorür, welche mit 500 ccm trockenem Aether verdünnt, mit 50 g Natrium und 5 ccm (nach 5—6 Stunden mit noch 3 ccm) reinem Essigäther versetzt wurden, resultirten im besten Falle 15—20 g Tribenzylarsin, 10 g Dibenzylarsinsäure und 5—7 g Tribenzylarsinoxyd. (Trennung der Producte vergl. l. c. und Original.)

Tribenzylarsin (monosymmetrisch krystallisirend) verbindet sich in ätherischer Lösung mit Quecksilberchlorid zu $(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{As.HgCl}_2$ (feine, schwer in Alkohol lösliche, bei 159° schmelzende Nadeln). — Tribenzylarsinoxyd (6 g) wird in Eisessig (ca. 80 ccm) mit Zinn und einigen Tropfen Salzsäure zu Tribenzylarsin reducirt. — Tribenzylarsinoxydbromid, $(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{AsBr(OH)}$, analog dem Chlorid (l. c.) bereitet, bildet weisse, bei 128—129° schmelzende Tafeln. Tribenzylarsinjodid, $(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{AsJ}_2$, wird aus dem Oxyd und überschüssiger Jodwasserstoffsäure als rüthlicher, bei 95° schmelzender Niederschlag erhalten, welcher durch Umkrystallisiren aus Alkohol in das Oxyjodid, $(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{As(OH)J} + \text{H}_2\text{O}$, flache, bei 78° schmelzende Tafeln, übergeht. Das Oxynitrat, $(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{As(OH)NO}_3$, aus einer wässrigen Lösung des Oxyds und Salpetersäure erhältlich, schießt aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 170° an. Tribenzylarsinsulfid, $(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{AsS}$, wird aus dem Oxyd und Schwefelwasserstoff oder aus dem Arsin und Schwefel erhalten in rhombischen Prismen, welche bei 212—214° schmelzen und sich nicht

[35*]

in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aceton, schwer in heissem Chloroform und Eisessig lösen. Die Jodalkyladditionsproducte des Tribenzylarsins entstehen durch Digestion bei 100°, krystallisiren sehr schön und zeigen mit wachsendem Kohlenstoffgehalt eine abnehmende Löslichkeit in kochendem Wasser und Alkohol und zunehmende Löslichkeit in Aether: $(C_7H_7)_3As \cdot CH_3J$, rhombische Nadeln vom Schmelzpunkt 143°; das daraus durch Silberoxyd abgetrennte Tribenzylarsoniumhydroxyd, ein alkalischer Syrup, giebt beim Kochen mit Kalilauge Toluol und ein allmählich erstarrendes Oel $[(C_7H_7)_2As(CH_3)O?]$ und liefert mit Salzsäure das Chlorid, derbe, bei 201° schmelzende Nadeln, welches mit Platinchlorid eine gelbe, bei 173° schmelzende Fällung $[(C_7H_7)_3AsCH_3Cl]_2PtCl_4$ erzeugt. — $(C_7H_7)_3As \cdot C_2H_5J$ stellt weisse, bei 148° schmelzende Blättchen dar. — $(C_7H_7)_3AsC_3H_7J$: die Normalpropylverbindung bildet bei 145—146° schmelzende Tafeln, die Isoverbindung flache, bei 143° schmelzende Krystalle; $(C_7H_7)_3As \cdot JC_5H_{11}$ (iso) ist monosymmetrisch und schmilzt bei 146°. $(C_6H_5CH_2)_4AsCl$ entsteht aus den Componenten bei 170—175°, krystallisirt triklin mit $1H_2O$, schmilzt bei 160°, giebt ein Platinsalz als dichte, gelbe Fällung, wird durch Bromkalium in das Bromid, $(C_7H_7)_4AsBr + H_2O$ (verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 173°) und durch Jodkalium in das Jodid, $(C_7H_7)_4AsJ$ (seideglänzende, bei 168° schmelzende Blättchen) übergeführt; das Jodid giebt mit alkoholischer Jodlösung ein Perjodid, $(C_7H_7)_4AsJ_3$ (rothe, glänzende Blättchen, Schmelzpunkt 149—150°) und mit Silberoxyd das Hydroxyd, einen alkalischen Syrup, der mit Alkali erhitzt sich in Toluol und Tribenzylarsinoxyd spaltet.

Dibenzylarsinsäure, $C_7H_7AsO(OH)$, lässt sich durch Reduction mit Salzsäure und Zink oder Zinnchlorür in eine weisse, flockige Substanz überführen, die offenbar Phenylkakodyl, $(C_7H_7)_4As_2$ darstellt, indess nicht rein erhalten wurde; $[(C_7H_7)_2AsO_2]_2Ba + 8H_2O$ bildet weisse Tafeln, $[(C_7H_7)_2AsO_2]_2Ca + 6H_2O$ blättrige Krystalle. Dibenzylarsinsäure verbindet sich mit Salpetersäure (Dichte 1.2—1.3) zu $(C_7H_7)_2As(OH)_2NO_3$ (seideglänzende, bei 128—129° schmelzende Nadeln) und mit Schwefelwasserstoff zu $(C_7H_7)_2AsO(SH)$ (perlmutterglänzende, bei 197—199° schmelzende Blättchen, löslich in Benzol, Eisessig und Alkohol).

Monobenzylarsinchlorür, $C_7H_7AsCl_2$, wird erhalten, wenn man 1 Molekül Tribenzylarsin mit etwa 6 Molekülen Arsenchlorür 10—12 Stunden auf 160—180° erhitzt, das filtrirte Reactionsproduct bei 50 mm Druck mehrfach fractionirt und das bei 175° übergehende sammelt; das Oel erstarrt nicht, zieht auf der Haut schmerzhaft Blasen und zersetzt sich an der Luft schnell unter Sauerstoffaufnahme in Arsenoxychlorid und Benzylchlorid, durch Wasser oder Alkalien

in arsenige Säure und Benzaldehyd oder Benzoëssäure und durch Chlor in Benzylchlorid und Arsenchlorür.

Gabriel.

Proteinsubstanzen im Milchsafte der Pflanzen von J. R. Green (*Proc. Royal Soc.* XL, 28—39). In allen untersuchten Pflanzensäften wurde ein peptonähnlicher Körper gefunden, der aber dialysirbar ist, durch Magnesiumsulfat aus saurer und neutraler Lösung gefällt wird, ferner durch Kohlensäure aus verdünnter, wässriger Lösung, der auch nicht die Biureaction giebt. Pepsin verwandelt ihn in wahres Pepton. In *Lactuca* wurde Hemialbumose gefunden, ähnlich der Hemialbumose von Vines (Gamble, *Physiol. Chem.* p. 15) und der α -Phytalbumose von Martin (*Pflüger's Archiv* 34, 343), abgesehen davon, dass sie nicht die Biureaction giebt. In *Mimosa* wurde Albumose gefunden, in *Brosimum* Albumin, wahrscheinlich identisch mit Boussingault's Pflanzenfibrin, in *Manihot* Globulin.

Schotten.

Ueber Hopein von C. Leuken (*Chem. Zeitg.* X, 553). B. H. Paul (*Pharm. Journ.* III, 877) hat nachgewiesen, dass das Alkaloïd, welches neben dem Morphin in dem Hopein genannten Handelsproduct enthalten ist, Cocain sei. Dieser Befund wird jetzt vom Verfasser bestätigt, allerdings nur auf Grund qualitativer Reactionen. Da der Hopfen, welcher das Hopein liefern soll, von verschiedenen Seiten, u. A. von Gehe & Co. in Dresden vergeblich auf »Hopein« untersucht worden ist, und man auch nicht annehmen kann, dass eine Urticacee 2 von einander unabhängige, ganz entlegene Pflanzenfamilien entstammende Alkaloïde erzeuge, so ist es sehr wahrscheinlich, dass das »Hopein« ein für den Zweck des Gelderwerbs erfundenes Kunstproduct ist.

F. Mylius.

Die Bitterstoffe des Hopfens von H. Bungener. (*Bull. soc. chim.* XLV, 487—496.) Bermer hat aus dem Hopfen eine krystallisirte Säure isolirt, welche in Wasser unlöslich ist, an der Luft verharzt und in alkoholischer Lösung einen intensiv bitteren Geschmack besitzt und welche er deshalb als den Bitterstoff des Hopfens betrachtet. Nach dem Verfasser erhält man diesen Körper am vortheilhaftesten, wenn man nicht die ganzen Hopfenzapfen, sondern nur das Hopfenmehl mit leichtem Petroläther zu einem flüssigen Brei vermischt und vierundzwanzig Stunden unter häufigem Schütteln stehen lässt. Die tiefbraune Lösung wird mit Hilfe eines partiellen Vacuums abgesaugt und der Rückstand noch zwei bis drei Male erschöpft. Die vereinigten Auszüge werden destillirt, die zurückbleibende zähe, fast schwarze Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallisch wird, mit etwas Ligroïn angerührt und auf einem Leinwandfilter abgesaugt. Wiederholt man diese Operation mehrmals, so erhält man eine fast

farblose Krystallmasse von sauren Eigenschaften, welcher der Verfasser den Namen Lupulinsäure giebt. Die noch mit einem Fettkörper verunreinigte Säure wird in warmem Alkohol gelöst, nach raschem Erkalten das zuerst sich ausscheidende Fett — vermuthlich palmitinsäures Myricyloxyd — unverzüglich entfernt und die Krystallisation der Lösung wenn nöthig durch Zusatz einiger Krystalle von Lupulinsäure befördert. Zur völligen Reinigung wird die Säure auf dem Wasserbade geschmolzen und vorsichtig drei bis vier Volumina Ligroin zugemischt; Lösung erfolgt augenblicklich, und durch Abkühlung erhält man die Lupulinsäure in schönen prismatischen Krystallen. Das Hopfenmehl enthält 5 bis 10 pCt. der Säure. Dieselbe schmilzt ohne Zersetzung bei 92—93°. Sie löst sich ungemein leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, im Hopfenöl, viel weniger im Ligroin; letzteres Lösungsmittel verdient zur Extraction den Vorzug deshalb, weil es das Harz der Hopfenzapfen nicht aufnimmt. In Wasser ist die Säure unlöslich. Nach der Analyse kommt ihr die Formel $C_{30}H_{70}O_8$ zu (Bermer giebt die Formel $C_{32}H_{50}O_7$). Nur das Kupfersalz konnte in krystallinischem Zustande gewonnen werden, indem eine ätherische Lösung der Säure mit einer wässrigen Lösung von Kupferacetat geschüttelt wurde. Der Aether färbte sich tief grün und liess ein krystallisches Pulver von lupulinsäurem Kupfer ausfallen. Ammoniakalische Silberlösung wird durch die Säure leicht reducirt. Die Säure verändert sich schnell an der Luft, wird gelb und verharzt sich an der Oberfläche der Krystalle. Um sie unverändert aufzubewahren, muss sie deshalb im Wasserbade geschmolzen und in ein Glas übergossen werden, dass luftdicht zu verschliessen ist; sie erstarrt krystallinisch. Der durch Oxydation an der Luft erhaltene amorphe Körper hat schwach saure Eigenschaften, zeigt wie die Lupulinsäure einige den Aldehyden eigenthümliche Reactionen und liefert wie die ursprüngliche Säure durch Behandlung mit kaustischem Kali in wässriger oder alkoholischer Lösung Valeriansäure, ein oder mehrere flüchtige Oele und harzige Substanzen. Kocht man die Krystalle der Lupulinsäure mit Wasser, während ein Luftstrom durch die Flüssigkeit geleitet wird, so färbt diese sich gelb und nimmt einen stark bitteren Geschmack an. Dasselbe tritt ein, wenn der harzige Körper, den man durch Verdampfen einer ätherischen Lösung von Lupulinsäure an der Luft erhält, mit kochendem Wasser behandelt wird. Die gelbe Lösung trübt sich nicht beim Erkalten; sie wird aber milchig durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure. Durch Ausschütteln mit Aether und Verdampfen desselben erhält man ein sehr bitter schneckendes Harz. Dieses Verhalten macht es wahrscheinlich, dass die Lupulinsäure, obgleich in Wasser unlöslich, dennoch den Bitterstoff des Hopfens liefert. Der Hopfen selbst enthält stets neben der Lupulinsäure das aus dieser entstehende Harz. Wird Hopfen

wiederholt mit Wasser abgekocht, so enthalten die zweite und die folgenden Abkochungen stets die Harzsubstanz, welche aus der Lupulinsäure entsteht. Versetzt man die Bierwürze mit 0.003 pCt. des Oxydationsproductes der Lupulinsäure, so wird dieselbe untauglich zur Entwicklung des Fermentes der Milchsäuregährung. — Wird Hopfen mit kaltem Wasser ausgezogen, so erhält man eine gelbliche trübe, stark bittere Flüssigkeit, welche durch wiederholte Filtration Trübung und bitteren Geschmack verliert. Sie enthält nämlich eine Emulsion des Hopfenöls, welches die Lupulinsäure und deren Derivat gelöst hat. — Den widerlichen Geruch des alten Hopfens schreibt Verfasser geringen Mengen von Valeriansäure zu, welche sich aus Lupulinsäure bildet.

Schertel.

Bemerkungen über gewisse bisher nicht beschriebene Farbreactionen des Hydrastins von A. B. Lyons (*Pharm. Journ.* III, XVI, 880—881.) Hydrastin löst sich in concentrirter Schwefelsäure fast ohne Färbung auf; beim Erhitzen wird die Lösung blauviolett, bei Gegenwart von Salpetersäure gelb. Die Lösung in Schwefelsäure wird auf Zusatz von Jodsäure orange, violett, blutroth und wieder orange. Kaliumpermanganat bringt in einer angesäuerten wässrigen Lösung des Hydrastins eine intensiv blaue Fluorescenz hervor.

F. Mylius.

Note über Chininhydrat von Flückiger (*Pharm. Journ.* [III] XVI, 897) und **Note über Chininhydrat** von O. Hesse (*Pharm. Journ.* [III] XVI, 937). Bezugnehmend auf die Ansicht von Flettscher (vergl. *diese Berichte* XIX, Ref. 29), nach welcher das Chininhydrat ein Molekül Wasser enthält, theilt Flückiger Versuche mit, aus denen hervorgeht, dass das aus wässriger kalter Lösung krystallisirte Chinin, bei 10° getrocknet, 3 Molekül Wasser enthält. Wird Chinin aus concentrirter Lösung mit Ammoniak niedergeschlagen, so besitzt der Niederschlag die Zusammensetzung eines Hydrates mit 2 Molekül Wasser. Hesse ist im Ganzen derselben Ansicht wie Flückiger, glaubt jedoch, dass das gefällte Chinin anfangs amorph und wasserfrei ist und dass es im Augenblick der Krystallisation Wasser fixirt und zwar 3 Moleküle. Das Trihydrat verliert schon bei 20° ungefähr ein Molekül Wasser; bei 40—60° wird das letzte Wasser abgegeben; aus dieser Neigung zum Verwittern erklärt es sich, dass das lufttrockene Chinin des Handels soviel Wasser enthält wie ungefähr 2 Molekülen entspricht. Ein definirtes Monohydrat des Chinins darzustellen, ist nach Hesse noch nicht gelungen. F. Mylius.

Note über Chininsulfat von O. Hesse (*Pharm. Journ.* [III], XVI, 1025—1026). Das käufliche Chininsulfat enthält als Verunreinigung Hydrochininsulfat, von welchem es sich nicht durch Um-

krystallisiren als solches, wohl aber nach Ueberführung in das saure Sulfat befreien lässt. Das Rotationsvermögen des Hydrochinins liegt zwischen dem des Chinins und dem des Cinchonidins. Chinintartrat $[\alpha]_D = -212.5^\circ$, Hydrochinintartrat $= -176.9^\circ$, Cinchonidintartrat $= -132.0^\circ$. Wegen dieses Verhaltens des Hydrochinins ist es nicht möglich, auf optischem Wege die Zusammensetzung des käuflichen Chininsulfats zu ermitteln, da der geringere Betrag der Rotation sowohl auf Hydrochinin- als auf Cinchonidingehalt gedeutet werden konnte. Die Notiz ist gegen De Vry gerichtet, welcher alle Handelsorten von Chininsulfat cinchonidinhalzig fand (vergl. *diese Berichte* XIX, Ref. 351).

F. Mylius.

Einwirkung von Kali auf Harze von Edmund J. Mills (*Journ. Soc. Chem. Ind.* V, 221—223). Harze wurden mit einem bekannten Ueberschuss von alkoholischem Kali unter wiederholtem Schütteln eine bestimmte Zeit in Berührung gelassen und darauf mit Normalsalzsäure das ungebundene Kali titirt. Aus den Mengen gebundenen Kali's glaubt Verfasser Schlüsse auf die Constitution der Harze ziehen zu können, für welche Versuche solch einfacher Art kaum eine vertrauenswerthe Grundlage schaffen.

Schertel.

Physiologische Chemie.

Ueber das Wesen der Blutgerinnung von C. Holzmann (*Arch. f. Anat. u. Physiol., physiol. Abth.* 1885, 210—239). Verfasser, welcher unter Leitung von Joh. Dogiel arbeitete, stellte Lösungen von Fibrinogen im Wesentlichen nach Hammarsten's dritter Methode dar. Diese Lösungen gerannen in typischer Weise nicht nur auf Zusatz von Alex. Schmidt's, aus abgestorbenen Leucocyten stammendem Fibrinferment, sondern auch von Frauenmilch, sowie von gefaultem Hühnereiweiss. Auch das wässrige Extract des Alkoholniederschlags aus letzterem erwies sich wirksam. Die Gerinnung der Fibrinogenlösung wird nicht verhindert durch Alkohol 90 pCt. 1:10, Carbonsäure 1:200, Chininchlorhydrat 1:200, Salicylsäure 1:500, Thymol 1:2000, Sublimat 1:4000, Jod 1:5000; sie wird verhindert durch grössere Mengen Alkali, auch von Nicotin.

Für den zuletzt von Dogiel (l. c. 1879, 222; 1883, 357; *Centralbl. med. Wissensch.* 1875, 499) vertretenen Zusammenhang zwischen Fibringerinnung und Oxydation führt Verfasser an, dass Fibrinogenlösung nach Durchleitung von Sauerstoff gerinnt; Durchleiten von Kohlensäure oder Kohlenoxyd hat nicht dieselbe Wirkung. Venöses Blut gerinnt in der Regel langsamer als arterielles. Beim schnellen Verbluten gerinnen die letzten Portionen des Hundesblutes bekanntlich schneller als die ersten; Verfasser spricht sich mit Nasse gegen die von Sigwart (*Reil's Arch. f. Physiol.* 12, 8) behauptete Abhängigkeit dieser Erscheinung von der (nicht constanten) allmählichen Abnahme des Fibringehalts im Blute aus. Unterbrechung der Athmung (Erstickung) bewirkt eine deutliche, an demselben Thier öfter zu constatirende Verlangsamung in der Gerinnung des arteriellen Blutes. Auch Zufuhr von Curare, Chloralhydrat, Chloroform, Chininchlorhydrat und Natriumcarbonat setzt die Gerinnbarkeit des arteriellen Blutes herab. Fibrin aus Hundesblut löst sich nach Verfasser in Natriumhydrat und Kaliumhydrat von 0.05 pCt. an, in Salzsäure bei 39° und 0.1 pCt.; auch in Chlornatrium 10 pCt., Magnesiumsulfat 14 pCt., Kaliumnitrat 12 pCt., Natriumnitrat 10 pCt., Ammoniumcarbonat 5 pCt. löst es sich merklich.

Herter.

Ueber das Vorkommen der Milchsäure im Mageninhalt von Ewald (*Arch. f. Anat. u. Physiol., physiol. Abth.* 1885, 346). Beiträge zur Physiologie und Pathologie der Verdauung von C. A. Ewald und J. Boas (*Arch. f. pathol. Anat.* 101, 325—375). Verfasser untersuchten den Mageninhalt hauptsächlich bei einer leicht erbrechenden hysterischen Kranken mit übrigens guter Verdauung. Der nüchtern, nach Aufnahme von 50—100 ccm destillirten Wassers erbrochene Mageninhalt¹⁾ war frei von Nahrungsresten, reagirte in der Regel neutral, enthielt keine freie Salz- oder Milchsäure und keine Peptone (z. Th. abweichend von Schütz, *Zeitschr. f. Heilkunde* 5, 416). — Als Reagens auf freie Säure diente concentrirte Lösung von Tropaeolin 00. Nach Uffelmann²⁾ wird die Lösung mit überschüssigem suspendirtem Tropaeolin auf der Wand einer Porzellschale ausgebreitet; lässt man nun den filtrirten Mageninhalt tropfenweise darauf fließen, so tritt bei Anwesenheit von Salzsäure vorübergehend eine dunkellilafarbene, bei Anwesenheit von Milchsäure nur eine dunklere Färbung des orangegelben Ueberzuges der Schale ein. Der Nachweis freier Salzsäure durch Bläuung von Methylviolett

¹⁾ Bei normalen Personen lässt sich eine Probe des Mageninhalts ohne Wassereingiessung fast immer gewinnen, wenn nach Einführung eines weichen Gummischlauches die Bauchpresse angewendet wird.

²⁾ *Zeitschr. f. klin. Med.* 8, 398.

wird durch die Gegenwart von Albuminstoffen beeinträchtigt. Mit Reoch's Reagenz tränkten Verfasser Filtrirpapier; brachten sie Salzsäure haltigen Magensaft darauf, so erhielten sie einen kirsch- bis pfirsichfarbenen Fleck¹⁾. Uffelmann's Amylalkoholextract von Heidelbeeren reagirt von 4—4.5 per Mille an auf Salzsäure wie auf Milchsäure. Zur Prüfung auf Milchsäure wurde der Magensaft mit dem gleichen Volum eines bis zur Amethystfärbung verdünnten Gemisches von concentrirter alkoholischer Phenollösung und neutralem Liq. ferri sesquichlor. versetzt. Milchsäure und milchsaure Salze verwandeln die Farbe in Gelb²⁾ (ebenso wirkt Kaffeeinfus; am besten wird die Reaction mit dem Aetherextract des Magensaftes angestellt). Auch reine verdünnte Eisenchloridlösungen werden durch Milchsäure gelbgefärbt. Buttersäure, 1 pCt., verfärbt die Eisenchloridphenollösung aschgrau (Uffelmann); gegen Tropaeolin ist sie indifferent. Mit Hilfe obiger Reactionen überzeugten sich Verfasser davon, dass der Magensaft in den ersten 10—100 Minuten nach der Nahrungsaufnahme in der Regel Milchsäure³⁾ enthält, welche aus den Ingestis stammt, stets bei Aufnahme von Kohlehydraten und von Fleisch (nicht bei Einführung von Hühnereiweiss). Nach 30 bis 50 Minuten beginnt daneben Salzsäure nachweisbar zu werden, später lässt sich neben dieser durch obige Reactionen keine Milchsäure mehr nachweisen. Diese Angaben beziehen sich auf das Filtrat des Mageninhalts; die darin suspendirten Eiweisspartikel bläuen Methylviolett bereits nach 15—20 Minuten dauerndem Verweilen im Magen, sie binden also die in der ersten Zeit abgesonderte Salzsäure. Pepton kann schon 15 Minuten nach der Einführung von Schabefleisch auftreten. Zusatz von Speck verzögert die Verdauung von Weissbrod und dies Auftreten freier Salzsäure in der Magenflüssigkeit. Hektor.

Ueber das zeitliche Auftreten der Salzsäure im Magensaft von E. Frerichs (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1885, 705—708). Beim Hunde wie beim Menschen ist gewöhnlich schon 10—15 Minuten nach Einführung von 200—500 ccm destillirten Wassers in den leer und säurefrei befundenen Magen Salzsäure nachzuweisen (der Nachweis geschah mittelst Methylviolett, in einigen Fällen auch durch Rabuteau's Chininmethode, welche Milchsäure ausschliessen liess). Die Abscheidung der Salzsäure scheint local beschränkt erfolgen zu können. Der Zeitpunkt des Auftretens freier Salzsäure im Filtrat des Mageninhalts hängt von der Art und Menge der eingeführten

¹⁾ Gegenwart von Milchsäure beeinträchtigt die Reaction.

²⁾ Salzsäure entfärbt die Flüssigkeit; Peptone stören nicht.

³⁾ Vergl. Richet, *Revue des sciences médicales* 12, *Progrès médical* 1881, No. 17, 18.

Nahrung ab, da der auf dem Filter verbleibende Rückstand zunächst die secernirte Salzsäure bindet (nach Rabuteau nachgewiesen).

Herter.

Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Filtration von Eiweisslösungen durch thierische Membranen von Adolf Lewy (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9, 537—562). Verfasser, welcher mit Unterstützung von E. Herter arbeitete, benutzte einen von letzterem construirten, im Original beschriebenen und abgebildeten Apparat mit constantem Druck (84.3 cm der Filtrationsflüssigkeit) und ruhender Flüssigkeitssäule. Als Filtrationsmembran diente getrocknete Schweinsblase (41.85 qcm), welche vor dem Versuche erweicht wurde. Die Temperatur ($13-42\frac{1}{2}^{\circ}$) wurde in den $\frac{1}{2}-3\frac{1}{2}$ Stunde dauernden Versuchen bis auf $\frac{1}{2}-1^{\circ}$ constant erhalten. Als Filtrationsflüssigkeit diente meist mehr oder weniger verdünntes Blutsrum, seltener Hühnereiweiss. Bis auf wenige Ausnahmen, welche sich durch verschiedenen Quellungs Zustand der Membranen erklären, zeigten alle Versuche übereinstimmend, dass bei höherer Temperatur nicht nur die Filtratmenge (das transsudirte Wasser), sondern auch der gesammte feste Rückstand (bei 120° getrocknet) absolut zunimmt, darin regelmässig auch die organischen Bestandtheile¹⁾. Als Beispiele seien folgende Versuche erwähnt:

Versuchsnummer	Dauer	Temperatur	Filtratmenge	Fester Rückstand	Organische Bestandtheile	Asche
2 a)	95'	35°	15.975 g	0.325 g	0.283 g	0.042 g
b)	»	16.2°	8.834 g	0.173 g	0.135 g	0.038 g
11 a)	30'	13°	3.475 g	0.266 g	0.233 g	0.033 g
b)	»	30°	9.048 g	0.709 g	0.645 g	0.064 g
7 b)	20'	37.5°	5.998 g	0.139 g	0.123 g	0.016 g
c)	»	42.5°	6.645 g	0.151 g	0.138 g	0.013 g

Für die absolute Menge der anorganischen Bestandtheile war die Zunahme bei Erhöhung der Temperatur nicht so regelmässig zu constatiren. Der procentische Gehalt an organischer Substanz wurde, in Uebereinstimmung mit früheren Untersuchungen über die Filtration von Eiweisslösungen durch thierische Membranen, in der Filtration stets geringer gefunden als in der ursprünglichen Flüssigkeit. Für den procentischen Gehalt an Aschenbestandtheilen wurde öfter das umgekehrte Verhältniss beobachtet. Diese

¹⁾ Die durch den Glühverlust ermittelte organische Substanz besteht fast ganz aus Eiweiss, wie die Controllbestimmungen zeigen: in einem Filtrat wurde z. B. 2.506 pCt. organische Substanz und 2.471 pCt. Eiweiss (durch Alkoholfällung) bestimmt.

Beobachtung könnte man geneigt sein, durch Versuchsfehler (bedingt durch die geringen Quantitäten der zur Wägung kommenden Aschen) zu erklären, wenn nicht ähnliche Angaben in der Literatur vorlägen (Hoppe-Seyler¹⁾, W. Schmidt²⁾). Wie die folgenden Zahlen lehren, steigert sich bei Erhöhung der Temperatur die Menge der filtrirten, organischen Substanz in der Regel noch mehr als die Menge des filtrirten Wassers, so dass ein an organischer Substanz (Eiweiss) reicheres Filtrat entsteht (in einzelnen Fällen blieb die Vermehrung der organischen Substanz hinter der des Filtratwassers zurück, z. B. in Versuch 3, wo die Vermehrung des letzteren sehr bedeutend war). Auf die anorganischen Substanzen hat die Temperatursteigerung geringeren Einfluss; die procentischen Mengen derselben sind in den bei höherer Temperatur gewonnenen Filtraten daher meist kleiner als in den bei niedriger Temperatur erhaltenen.

Versuchsnummer	Flüssigkeit	Temperatur	Fester Rückstand	Organische Substanz	Asche
2	Ursprüngl. Fl.		2.366 pCt.	2.083 pCt.	0.283 pCt.
	Filtrat a)	35°	2.034 »	1.771 »	0.262 »
	» b)	16.2°	1.964 »	1.528 »	0.435 »
11	Ursprüngl. Fl.		8.809 »	7.901 »	0.908 »
	Filtrat a)	13°	7.608 »	6.666 »	0.944 »
	» b)	30°	7.835 »	7.128 »	0.707 »
7	Ursprüngl. Fl.		2.323 »	2.100 »	0.223 »
	Filtrat b)	37.5°	2.317 »	2.051 »	0.266 »
	» c)	42.5°	2.280 »	2.084 »	0.196 »

Vorstehende Untersuchungen wurden hauptsächlich zur Aufklärung der febrilen Albuminurie unternommen, auf Veranlassung von Senator, welcher die Vermuthung aufstellte, die fieberhafte Temperatursteigerung könne dazu beitragen, die nach ihm normalerweise stattfindende, äusserst geringe Transsudation von Eiweiss in den Harn zur Albuminurie zu steigern. In der That zeigte es sich, dass die Permeabilität der todten Schweinsblase für Eiweiss unter dem Einfluss der verhältnissmässig geringen Erwärmung von 37.5° (der normalen Körpertemperatur) bis auf 42.5° (hochgradigem Fieber entsprechend) eine bereits deutliche Steigerung erfährt. Uebrigens könnten diese Versuche auch zur Erklärung des höheren Eiweissgehaltes herangezogen werden, welchen die fieberhaften Exsudate gegenüber den bei normaler Körpertemperatur sich bildenden Transsudaten aufweisen.

H. rter.

¹⁾ Arch. f. pathol. Anat. 9.

²⁾ Poggendorff's Annalen der Physik 99, 114.

Calorimetrische Untersuchungen von Max Rubner (*Zeitschr. f. Biologie* 21, 250—410). Verfasser hat ausgeführt (*diese Berichte* XVII, 235), dass im thierischen Stoffwechsel die verschiedenen Nahrungsstoffe sich nach ihren Verbrennungswärmen vertreten. In seinen Versuchen, deren Berechnung er die Bestimmungen von B. Danilewsky (*diese Berichte* XIX, 264) und von von Rechenberg zu Grunde legte, traten Abweichungen von der Theorie bis zu 4.9 pCt. auf. Da nun nach Stohmann (*Landwirthsch. Jahrbücher* 13, 513, *diese Berichte* XVIII, 362, 590) obige Bestimmungen zu hoch ausgefallen sind, so hat Verfasser neue Bestimmungen der Verbrennungswärme für die wichtigsten Nahrungsstoffe ausgeführt. Er benutzte die Frankland-Stohmann'sche Methode, unter Ersatz der Verbrennungsröhren aus Platin durch solche aus Glas. Bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Körper wurden Zusätze von Rohrzucker, Naphtalin, Stearinsäure gemacht, um nach Stohmann durch Erhöhung der Verbrennungstemperatur die Bildung von Oxydationsproducten des Stickstoffs einzuschränken. Dieselbe ganz zu vermeiden, gelang nicht; die im Calorimeterwasser gelösten Mengen derselben mussten daher quantitativ bestimmt werden, um die Resultate danach zu corrigiren; Salpetersäure und salpetrige Säure fanden sich in wechselnden Verhältnissen. 18.1 pCt. des Stickstoffgehalts im Harnstoff wurden oxydirt. Der corrigirte Werth der Verbrennungswärme dieses Körpers, nach obiger Methode ermittelt, betrug 2523 Cal. (für 1 g), auf nassem Wege bestimmt 2513 Cal. Zu letzterer Bestimmung benutzte Verfasser die Wärmetönung bei Einwirkung von Natriumhypobromit, welche ebenso wie die Verbrennung mit Kaliumchlorat den Harnstoff in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff zerlegt¹⁾. Verfasser behandelt ferner die Verbrennungswärme einiger dem Harnstoff verwandter Körper; für das Ammoniak differirt der bei Verbrennung im Sauerstoffstrom erhaltene Werth (82 900 Cal. pro 1 Mol. Ammoniak) erheblich von den mittelst Hypobromit erhaltenen 90 251 Cal. nach Berthelot²⁾, 91 866 nach Rubner). — Zur Bestimmung des physiologischen Wärmewerthes der Eiweisskörper genügt es nicht, an der Verbrennungswärme derselben die für den daraus gebildeten Harnstoff erforderlichen Correcturen zu machen (wie Stohmann verfuhr), da neben Harnstoff noch andere stickstoffhaltige Zersetzungsproducte des Eiweiss im Harn auftreten und nach Verfasser (*diese Berichte* XV, 257, XVII, 83) beim Hunde auch die in den

¹⁾ Verfasser schlägt vor, das volumetrische Verfahren bei der quantitativen Harnstoffbestimmung mittelst Natriumhypobromit durch das bequemere calorimetrische zu ersetzen.

²⁾ *Compt. rend.* 89, 879: 1879.

Faeces ausgeschiedenen Stoffe berücksichtigt werden müssen. Bei Fütterung mit durch Wasser von 60° völlig extrahiertem frischem Muskelfleisch (nahezu reinem Eiweiss) wurden im Harn (enthaltend 13.22 g Stickstoff) ausser Harnstoff täglich 0.105 g Kreatinin¹⁾ neben 0.656 g Kynurensäure und nicht bestimmte Mengen von Indoxylschwefelsäure und Phenol- oder Kresolschwefelsäure ausgeschieden. Verfasser bestimmte daher in seinen Versuchen die Verbrennungswärme der gesammten organischen Stoffe in Harn und Faeces. Das mit Wasser (Alkohol und Aether) extrahierte Muskelfleisch (enthaltend C 54.7, H 6.7, N 16.6 pCt.) besitzt eine Verbrennungswärme von 5754 Cal.²⁾ pro 1 g; die der organischen Substanzen des Harns wurde zu 2706 Cal., die der organischen Substanzen der Faeces zu 6852 Cal. bestimmt. Dementsprechend sind von der Verbrennungswärme des extrahierten Muskelfleisches für die Abfallstoffe des Harns zu subtrahieren 1094 Cal., für die der Faeces 185, ausserdem für die Quellung der eingeführten Substanz 29 und für die Lösung des Harnstoffs (*diese Berichte* XVIII, 484) 22; es verbleiben somit als physiologischer Nutzeffect der Substanz höchstens 4424 Cal. (pro 1 g). — Fettfreies Fleisch (mit 23.89 pCt. Trockensubstanz, 3.86 pCt. Extract mit 27.6 pCt. Asche, 0.82 pCt. Fett und 5.60 pCt. Asche), im trocknen Zustand 50.46 pCt. Kohlenstoff und 15.40 pCt. Stickstoff enthaltend, gab 5345 Cal.³⁾. Die organischen Substanzen des Harns bei dieser Fütterung gaben 2954, die der Faeces 6127 Cal.; der physiologische Nutzeffect des Fleisches stellt sich dennoch auf 4000 Cal. — Die im Hungerzustand (nach dem Schwund des Fettes) zerfallende Körpersubstanz besteht, wie Verfasser nachweist, im wesentlichen aus Muskelsubstanz. Bei einem Kaninchen verhielt sich der im Harn ausgeschiedene Stickstoff zu dem in Harn und Expirationsluft ausgeschiedenen Kohlenstoff wie in den drei letzten Lebenstagen durchschnittlich wie 1 : 3.30, also sehr annähernd wie der Stickstoff im Muskel sich zum Kohlenstoff verhält (1 : 3.28). Die organischen Substanzen des Hungerharns gaben 3101 Cal.⁴⁾. Den physiologischen Nutzeffect der im Hunger zerfallenden Substanz berechnet Verfasser auf 3842 Cal. — Für Hämoglobin vom Pferd wurde die Verbrennungswärme zu 5946 Cal. fest-

¹⁾ Im Hungerzustande ca. 0.221 g.

²⁾ Auf aschefreie Substanz berechnet 5778.

³⁾ Aschefrei berechnet 5656.

⁴⁾ Die Verbrennungswärme des Harns wird um so höher gefunden, je reicher derselbe an Kohlenstoff ist. Auf 1 g Stickstoff im Harn kommen bei Fütterung mit Muskelweiss 6.69 Cal., bei Fleischnahrung 7.45 und bei Hunger 8.49 Cal., während auf 1 g Stickstoff im Harnstoff nur 5.41 Cal. kommen.

gestellt. — Für Fett (vom Schwein, mit nahezu 50 pCt. Olein) fand Verfasser 9423 Cal. Vergleicht man diese Zahl mit der für den physiologischen Nutzeffect der obigen Eiweisskörper erhaltenen, so ergibt sich, dass das Fett, welches sich im Organismus aus Eiweiss bilden kann, höchstens 46.9 resp. 42.45 pCt. des letzteren beträgt (also weit weniger als die von Henneberg berechneten 51.5 pCt.).

Nach obigen Werthen berechnet sich folgende Tabelle:

100 g Fett sind isodynam mit:

Muskeleiweiss ¹⁾	213 g	Muskelfleisch.	235 g (208)
Glycerin . . .	219 » (218) ²⁾	Milchzucker .	243 » (242)
Stärke . . .	229 » (228)	Traubenzucker	255 » (255)
Rohrzucker . .	235 » (237)	Citronensäure	394 » (391)
	Weinsäure	540 g (537).	

Verfasser zeigt (in Uebereinstimmung mit Ludwig, *Lehrbuch d. Physiol.* 2, 747), wie grosse Fehler der Lavoisier'schen Berechnung des thierischen Kraftwechsels anhaften und kritisirt in gleicher Weise den Versuch, einen constanten calorischen Werth für die ausgeathmete Kohlensäure und den eingeathmeten Sauerstoff zu statuiren. Der Kraftwechsel lässt sich annähernd berechnen, wenn die Nahrung nicht im Ueberschuss aufgenommen wird und ihre Zusammensetzung genau bekannt ist. In letzterer Beziehung genügen die meisten bisher vorliegenden Stoffwechseluntersuchungen nicht besonders, was den Eiweissgehalt der Nahrung betrifft, welcher nach willkürlichen Annahmen berechnet zu werden pflegt. Nach Verfasser werden die Fehler nahezu corrigirt, wenn man für 1 g »Eiweiss« in den statistischen Zusammenstellungen der menschlichen Kost 4.1 Cal., für Fett 9.3 und für Kohlehydrate 4.1 Cal. als Wärmewerth setzt. Nach den Angaben von Playfair, Voit, Forster berechnet sich dann der Wärmewerth der Nahrung bei leichter körperlicher Arbeit (Arzt, Mechaniker) zu 2631 Cal., bei mittlerer Arbeit (Dienstmann, Schreiner) zu 3121, bei schwererer Arbeit (Radreher) zu 3659 Cal. (durch Abzug der Verbrennungswärme der Faeces erhalten); für die schwerste Arbeit (Holzknecht Liebig's) würden sich 6086 resp. 5593 Cal. ergeben. Die Schwankungen des Kraftwechsels in den verschiedenen Lebensaltern werden im wesentlichen durch die Arbeitsleistung und durch die Körpergrösse (Verhältniss zwischen Körperoberfläche und Gewicht, siehe

¹⁾ Der in Wasser unlösliche Theil.

²⁾ Die eingeklammerten Zahlen sind die von Stohmann berechneten.

diese Berichte XVII, 83) bedingt. — Für die Bethheiligung der einzelnen Nahrungsstoffe am Kraftwechsel giebt Verfasser Tabellen, welche für die verschiedenen Lebensalter und die verschiedenen Grade der Arbeitsleistung nach den vorliegenden Literaturangaben berechnet sind:

	Cal. aus Eiweiss	Cal. aus Fett	Cal. aus Kohlhydraten
Säugling . . .	18.7	52.9	28.4 pCt.
Kind	16.6	31.7	51.6 »
Greis	17.4	21.8	60.7 »
Erwachsene:			
Bei leichter Arbeit	19.2	29.8	51.0 »
» mittlerer »	16.7	16.3	66.9 »
» schwererer »	18.8	17.9	63.3 »
» schwerster »	8.3	38.7	52.8 »
» Hunger	12.1	87.9	— »

Schliesslich giebt Verfasser eine Anleitung zur Berechnung der Kost, welche für bestimmte Kraftleistungen erforderlich ist. Heter.

Bemerkungen über einen dem Glycogen verwandten Körper in den Gregarinen von O. Bütschli (*Zeitschr. f. Biolog.* 21, 602—612). Die *Clepsidrina Blattarum* enthält wie andere Gregarinen im Entoplasma in reichlicher Menge Körner, welche, wie Verfasser früher angab (*Arch. f. Anat. u. Physiol.* 1870, 362) und gegen Frenzel (*Arch. f. mikrosk. Anat.* 24, 545) aufrecht erhält, durch Jod braunroth bis braunviolett gefärbt werden. Dieselben bestehen aus »Paraglycogen«, einem in kaltem Wasser unlöslichen oder doch sehr schwer löslichen, in heissem Wasser quellenden und allmählich sich lösenden Körper. Er ist unlöslich in Alkohol und Aether. Durch Speichel wird er rasch so verändert, dass er die Jodreaction verliert, jedoch nicht oder höchstens spurweise in reducirenden Zucker übergeführt wird. Durch mehrstündiges Kochen mit Schwefelsäure, 3 pCt., gelingt diese Ueberführung gewöhnlich leicht. Heter.

Ueber die Bedeutung der Cellulosegährung für die Ernährung der Thiere von W. Henneberg und F. Stohmann (*Zeitschr. f. Biolog.* 21, 613—624). Verfasser, welche durch ihre Untersuchungen¹⁾ die zuerst von Haubner beobachtete partielle Verdaulichkeit der Rohfaser resp. der Cellulose erwiesen haben, kritisiren die Untersuchungen von Tappeiner (*diese Berichte* XVII, 262) und die darauf fussenden

¹⁾ *Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer.* Braunschweig 1860 und 1864.

Betrachtungen von Weiske¹⁾ und von Stutzer (*diese Berichte* XVIII, 642). Wenn Verfasser auch zugeben, dass das bei der Cellulosegähmung im Darmkanal entstehende Sumpfgas den Organismus im Ganzen unverbrannt verlassen mag, so gilt doch nicht das Gleiche von der nach Tappeiner daneben entstehenden Essigsäure und Buttersäure, welche, wie H. Wilsing (siehe das folgende Referat) fand, im Organismus fast vollständig zersetzt werden, so dass 266 Theile Cellulose 100 Theilen Fett isodynam sein würden. Uebrigens vermuthen Verfasser, dass der Vergähmung der Cellulose die Bildung eines löslichen Umwandlungsproductes im Darmkanal vorhergeht, welches zum Theil unzersetzt resorbirt werden könne.

Herter.

Ueber die Mengen der vom Wiederkäuer in den Entleerungen ausgeschiedenen flüchtigen Säuren von H. Wilsing (*Zeitschr. f. Biolog.* 21, 625—630). Auf Veranlassung von Stohmann wurde ein castrirter Ziegenbock von 69 kg Gewicht täglich mit 1.5 kg Wiesenheu mit 25.9 pCt. Rohfaser gefüttert. Nach der von Verfasser auf Grund von Versuchen angenommenen Ausnutzung dieser Rohfaser zu 60 pCt. zersetzte derselbe also täglich ca. 233 g Cellulose. Bei dieser Ernährung wurden täglich im Harn nur ca. 2 g flüchtige Säuren (berechnet auf gleiche Theile Essigsäure und Buttersäure und im Koth 1.8 g gefunden). Die aus der Cellulose nach Tappeiner entstehenden flüchtigen Säuren erleiden also im Körper eine recht vollständige Ausnutzung. — Der Harn wurde nach Ausfällung des grössten Theils der Hippursäure mittelst Schwefelsäure im Dampfstrom destillirt, und von der acidimetrisch festgestellten Gesamtmenge der flüchtigen Säuren die im Destillate gesondert bestimmte Salzsäure und Benzoësäure abgezogen. Die flüchtigen Säuren des Koths wurden aus dem durch Alaun geklärten Wasserextract durch Destillation mit Schwefelsäure erhalten.

Herter.

Untersuchungen über das Vorkommen von Keratin in der Säugethierschnecke von H. Steinbrügge (*Zeitschr. f. Biolog.* 21, 631—635). Mit Unterstützung von W. Kühne stellte Verfasser fest, dass der Ductus cochlearis aus der Gehörschnecke von verschiedenen Thieren, trotz seiner Abstammung aus dem äusseren Keimblatt, keine nachweisbaren Mengen Keratin enthält.

Herter.

Ueber den Verbleib der in den thierischen Organismus eingeführten Baryumsalze von J. Neumann (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 36, 576—580). M. Cyon²⁾ zeigte, dass die Gifftigkeit der löslichen

¹⁾ Ist Cellulose ein Nahrungsmittel? *Chem. Centralbl.* 1884, 585.

²⁾ *Arch. f. Anat. u. Physiol.* 1866, 196.

Baryumsalze nicht, wie Onsum¹⁾ vermuthet hatte, auf der Bildung von unlöslichem Sulfat und dadurch bedingter, mechanischer Kreislaufsstörung beruht. Auf Veranlassung von O. Nasse injicirte Verfasser Kaninchen 0.5 g frisch gefälltes Baryumsulfat in die Jugularvene. Die Thiere blieben am Leben. Nach 14 Tagen war im Blut kein Baryum mehr nachzuweisen, dagegen fand es sich in Leber, Nieren, Milz und Knochenmark, nicht in Muskeln, Nebennieren, Thymus, Gehirn, sowie auch nicht im Harn. — Gegen Baryumchlorid, welches Kaninchen täglich zu 0.1—0.4 g erhielten, erwiesen sich dieselben in verschiedenem Grade empfindlich. Die nach mehreren Wochen getödteten Thiere hatten stets Baryum in den Knochen, während die obigen Organe sich davon frei erweisen. Das in Form von Baryumchlorid eingeführte Baryum verlässt den Organismus grösstentheils in den Faeces, zum kleineren Theil im Harn. Verfasser konnte bei sich selbst nach Einnahme von 0.3 g Baryumchlorid die Ausscheidung im Harn constatiren. 0.5 g rief bereits unangenehme Vergiftungsercheinungen hervor; Natriumsulfat schien dieselben abzukürzen. Bei Aufnahme von 0.5 g geht Baryum in den Speichel über.

Hertter.

Ueber die Bildung des Trypsin im Pankreas und über die Bedeutung der Bernard'schen Körnchen in seinen Zellen von S. Lewaschew (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 37, 32—44). Heidenhain beobachtete, dass ein Glycerinextract der frischen Pankreasdrüse, in 1procentiger Lösung von Natriumcarbonat untersucht, nicht tryptisch auf Albuminstoffe wirkt, dass aber ein wirksames Extract in der Norm erhalten wird, wenn vor der Extraction mit Essigsäure 1 pCt. behandelt oder die Extraction erst nach 24stündigem Liegen des Organs in mässiger Wärme an der Luft vorgenommen wird (l. c. 10). Er schloss daraus, dass das Trypsin im Pankreas nicht vorgebildet ist, sondern erst unter obigen Bedingungen aus einem Trypsinogen entsteht. Angaben, welche mit obiger Beobachtung nicht stimmten, besonders die von G. Weiss²⁾ veranlassten vorliegende Nachprüfung, welche unter Leitung von Heidenhain vorgenommen wurde. Verfasser betont, dass zur Extraction möglichst concentrirtes Glycerin (spec. Gew. 1.26) verwandt werden und die Drüse ganz frisch verarbeitet werden muss. In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle wurde obiges Verhalten bestätigt. (In 2 von 20 Fällen fand sich dagegen Trypsin im frischen Pankreas, ohne dass die Bedingungen dieser Abweichung festgestellt werden konnten.) Das Pankreas war

¹⁾ *Arch. f. pathol. Anat.* 28, 233.

²⁾ *Arch. f. pathol. Anat.* 68, 413, 1876; Heidenhain in Hermann's *Handb. d. Physiol.* 5, 1, 200.

bei normalen Thieren frei von Trypsin, auch wenn durch reichliche Nahrungszufuhr, sowie durch Pilocarpin die Thätigkeit der Drüse gesteigert wurde. Bei hungernden Hunden fand sich kein Trypsin; wenn die Inanition länger als 72 Stunden gedauert hatte, war indessen auch kein Trypsinogen im Pankreas nachzuweisen. Auffallenderweise war bei diesen Thieren die körnige Innenzone der Zellen stark entwickelt, wie sie in zymogenreichen Drüsen gefunden wird; die Bernard'schen Körnchen enthalten demnach das Zymogen, nicht als alleinigen Bestandtheil.

Herter.

Ueber experimentell am Menschen zu erzeugende Albuminurie von Julius Schreiber (*Arch. f. experim. Pathol.* 20, 85—91). Zweite Mittheilung (vergl. *diese Berichte* XIX, 173). Das in Folge kurzdauernder Compression des Thorax in den Urin übertretende Eiweiss besteht neben Albumin zu $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ aus Globulin, fällbar durch Ueberschuss von Magnesiumsulfat, löslich in 8 pCt. Natriumchlorid. Es ist in der Regel begleitet von einem durch Essigsäure in der Kälte fällbaren, im Ueberschuss unlöslichen Eiweisskörper, welcher mit 2—3 pCt. Schwefelsäure gekocht, die Trommer'sche Probe nicht giebt, also nicht Mucin ist, dagegen mit dem von C. Gerhardt und F. Müller (*Mittheilungen aus der med. Klinik zu Würzburg, Wiesbaden 1885*) beschriebenen Körper identisch zu sein scheint. Hemialbumose oder Pepton findet sich bei obiger experimentellen Albuminurie nicht.

Herter.

Zur Wirkung des Conium hydrobromatum von Hugo Schulz und Erich Peiper (*Arch. f. experim. Pathol.* 20, 149—161). Das Coniumsalz wirkt verschiedenen Krampfzuständen entgegen, auch den durch Brucin hervorgerufenen.

Herter.

Ueber das Vorkommen von Mikroorganismen im lebenden Gewebe gesunder Thiere von G. Hauser (*Arch. f. exper. Path.* 20, 162—202). In Uebereinstimmung mit der Mehrzahl der Autoren, welche seit van den Brock (*Ann.* 115, 75, 1860) die Frage bearbeitet haben, z. B. Zahn (*diese Berichte* XVII, 290), findet Hauser in dem lebenden Gewebe und den Gewebesäften gesunder Thiere keine Fäulniserreger noch sonstige Bacterienarten¹⁾. Thierisches Gewebe erleidet bei Fernhaltung von Spaltpilzkeimen, unter Zutritt von Luft, Sauerstoff, Wasserstoff oder Kohlensäure, in Wasser oder Nährlösung conservirt, eine ähnliche regressive Meta-

¹⁾ Ueber abweichende Anschauungen siehe Zweifel, *diese Berichte* XV, 2270; Béchamp, *Les Mikrozymas dans leur rapports avec l'hétérogénéité histologique, la physiologie et la pathologie*, Paris 1883; Wigand, *Ueber Entstehung und Formentwicklung der Bacterien*, Marburg 1884.

morphose, wie Gewebe im lebenden Körper, welches in Folge einfacher Ernährungsstörungen der Nekrose verfällt. Die Zerfallsproducte, welche bei dieser spontanen Zersetzung des Gewebes sich entwickeln, haben keine pathogenen Eigenschaften. Die Methodik der Untersuchungen Hauser's schliesst sich der von Meissner an (Rosenbach, *Deutsche Zeitschr. f. Chirurgie* 13, 344, 1880; vergl. auch Hauser, *Ueber Fäulnisbakterien und deren Beziehungen zur Septicaemie*, Leipzig 1885).

Herter.

Ueber das constante Vorkommen von Bakterien in den Lymphfollikeln des Kaninohendarms von G. Bizzozero (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1885, 801—804).

Herter.

Die Blutplättchen und die Blutgerinnung von C. Schimmelbusch (*Arch. f. pathol. Anat.* 101, 201—244). Nach Verfasser, welcher mit Unterstützung von Eberth arbeitet, kommt den Blutplättchen kein Einfluss auf die Fibringerinnung zu, welche Verfasser als einen Krystallisationsvorgang auffasst.

Herter.

Ueber die therapeutische Bedeutung des Durand'schen Mittels bei der Gallensteinkrankheit mit einigen Bemerkungen über die Therapie der Cholelithiasis überhaupt von S. W. Lewaschew (*Arch. f. pathol. Anat.* 101, 430—473). Das Durand'sche Mittel (Schwefeläther und Terpentinöl) gegen die Gallensteinkolik bewirkt ebenso wie seine beiden Componenten eine Vermehrung der Gallensecretion, hauptsächlich des darin enthaltenen Wassers. Ebenso wirkt Chloroform, welches aber weniger gut vertragen wird. Weniger stark wirkt in demselben Sinne Natriumbicarbonat, noch stärker aber wirkt salicylsaures Natron, welches am besten mit alkalischen Mineralwässern combinirt gegeben wird (vergl. *Zeitschr. f. klin. Med.* 7, H. 6, 8, H. 1; *Deutsch. Arch. f. klin. Med.* 29).

Herter.

Das Aceton in Bezug auf die Nierenveränderungen beim Diabetes von P. Albertoni und G. Pisenti (*Centralbl. med. Wissensch.* 1885, 561—563). Fortgesetzte kleine Gaben von Aceton bewirken Albuminurie und Nephritis, wie Verfasser bei Kaninchen und Hunden feststellen.

Herter.

Die reducirend wirkenden Atomgruppen in den Eiweissstoffen von C. Fr. W. Krukenberg (*Centralbl. med. Wissensch.* 1885, 609—610). Alle Albuminstoffe und Proteide reduciren in der Siedehitze Kupferoxyd in alkalischer Lösung. Der Nachweis des gebildeten Kupferoxyduls, welches in Lösung bleibt, lässt sich nach v. Babo und Meissner führen; durch Ferricyankalium in schwach ange-

säuerter Lösung wird es vollständig als Ferrieyankupfer ausgefällt. Diese Reduction schreibt Verfasser den in den Eiweissstoffen enthaltenen Kohlehydratgruppen zu.

Herter.

Studien über Desinfectionsmittel nach neuen Methoden von A. W. Blyth (*Proceed. Roy. soc.* XXXIX, 259—276). Die Untersuchungen wurden auf *Bacterium termo*, auf die Mikroorganismen in der Jauche und auf Typhusexcrete ausgedehnt. Der angewandten Methoden sind zwei: Nach der »Tropfmethode« lässt man das mit den Organismen inficirte Wasser in bestimmtem Gewichtsverhältniss auf das Desinfectionsmittel wirken und fügt nach einem bestimmten Zeitintervall einen Tropfen der Mischung zu Gelatinelösung, in welcher die sich entwickelnden Colonien nach bekannten Methoden gezählt werden. Nach der »Fadenmethode« (thread method) werden die Mikroorganismen nach der Einwirkung des Desinfectionsmittels mit Hilfe eines an einem Glasstäbchen befestigten Baumwollenbäuschchens in die Gelatine eingeführt. Von den bei der Untersuchung gewonnenen Resultaten sind folgende bemerkenswerth: 1) Der desinficirende Werth von Phenol und Kresol ist nahezu gleich. 2) Eisensulfat (Ferrosulfat) ist als Desinfectionsmittel für *Bacterium termo*, Jauche und Typhusexcrete unbrauchbar, selbst starke Lösungen vermögen nicht die Mikroorganismen zu zerstören. 3) Die desinficirende Wirkung der Amine ist verschieden, je nachdem der Wasserstoff im Ammoniak durch Methyl, Aethyl, Propyl- oder Hydroxyl ersetzt ist. Methylamin wirkt am stärksten, dann folgen Hydroxylamin, Aethylamin, Propylamin, Ammoniak. In der Pyridinreihe wirken Pyridin und Parvolin stärker als Picolin und Lutidin. 4) Die Desinfection ist um so vollständiger, je länger die Einwirkung eines Giftes dauert. 5) Die Desinfection ist vollständiger bei 35—37° als bei gewöhnlicher Temperatur. F. Mylius.

Die physiologische Wirkung des Benzoyl-Ecgonins von Ralph Stockman (*Pharm. Journ.* (III) XVI, 897—898). Das Benzoylegonin, welches sich von dem Cocaïn durch den Mindergehalt einer Methylgruppe unterscheidet, besitzt ähnliche physiologische Wirkung wie das Caffein; es fehlt ihm die lähmende Wirkung auf die Sinnesnerven, welche das Cocaïn auszeichnet. F. Mylius.

Ueber ein Cellulose bildendes Essigferment von A. Brown (*Chem. Soc.* 1886, I, 432—439). Während andere Autoren die Essigmutter als eine Zoogloaform von *Bacterium* oder *Bacillus aceti* auffassen, hält sie Verfasser, der sie rein gezüchtet, für specifisch verschieden. Sie erscheint als 2 μ lange, häufig an einander gereihte Stäbchen, eingebettet in eine zähe, durchsichtige, structurlose Membran, welche selbst von heisser Potaschelösung nur langsam angegriffen wird. Diese Membran besteht aus Cellulose, und *Bacterium xyli-*

num, wie der neue Spaltpilz genannt wird, bildet aus Dextrose, Mannit und Lävulose, nicht aus Stärke und Rohrzucker, Cellulose. Im Uebrigen fermentirt *B. xylinum*, wie *B. aceti*, d. h. verwandelt Alkohol in Essigsäure, die letztere nach Verbrauch des Alkohols in Kohlensäure, verwandelt Dextrose in Gluconsäure, Mannit in Lävulose (vergl. *diese Berichte* XIX, Ref. 258).

Schotten.

Analytische Chemie.

Eine neue indirecte Fluorbestimmung von S. Bein von Alex. Elliot Haswell (*Repert. anal. Chemie* VI, 223—224). Der Verfasser macht darauf aufmerksam, dass die von Bein (*diese Berichte* XIX, R. 366) eingeführte Methode bereits früher von V. Kletzinsky im Princip zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des Fluor benutzt worden ist. (Jahresberichte der Handelslehraustalt von Carl Porges in Wien. 1873.)

F. Mylius.

Eine Methode schneller Bestimmung des Mangans in Eisensorten mittelst Permanganat von Meinecke (*Repert. anal. Chemie* VI, 252—261). Die beschriebene Methode unterscheidet sich von den sonst üblichen durch die Anwendung von salpetersäurehaltiger Schwefelsäure als Lösungsmittel und von Chromsäure als Mittel zur Oxydation des Eisens und der Kohlenwasserstoffe. Die überschüssige Chromsäure wird (zugleich mit Schwefelsäure) aus der Lösung durch Chlorbaryum, das Eisenoxyd durch Zinkoxyd gefällt, und die Titration geschieht mit dem Filtrat in der von Meinecke früher beschriebenen Weise. (Vgl. *diese Berichte* XVI, 3074 und XVIII, Ref. 125.)

F. Mylius.

Ueber die quantitative Abscheidung und Bestimmung des Zinks von S. Bein (*Rep. anal. Chem.* 275—283). Der Verfasser hat die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Zinks einer eingehenden Prüfung in Bezug auf ihre Anwendbarkeit unterzogen. Zur Trennung des Zinks von Eisenoxysalz empfiehlt er letzteres durch Zusatz von bernsteinsaurem Natrium abzuscheiden. Das Zink selbst bringt er als ZnO zur Wägung, indem er die concentrirte Lösung in der Siedehitze mit Natriumcarbonat fällt, den erhaltenen Niederschlag in HNO_3 löst und glüht.

Freund.

Ueber eine neue Methode der Trennung und Bestimmung des Cadmiums und des Kupfers von Leo Baekelandt (*Bull. Acad. Belg.* X, 756—759). Die Trennung beruht darauf, dass in einer mit Glycerin versetzten Lösung der Metalle durch Kalilauge das Cadmium als Hydroxyd gefällt wird, während das Kupfer in Lösung bleibt. Für die quantitative Bestimmung wird der Cadmiumniederschlag zunächst mit glycerinhaltiger Kalilauge gewaschen, um ihn vom mitgefallenen Kupfer zu befreien und dann mit heissem Wasser zur Entfernung des festhaftenden Alkali. Das Kupfer wird im Filtrat durch Kochen mit Glucose als Oxydul gefällt und nach dem Glühen als Oxyd zur Wägung gebracht. Die analytischen Belege sprechen für die Brauchbarkeit der Methode.

F. Mylius.

Ueber eine Ursache von Differenzen bei Superphosphatanalysen von S. Metger und A. Emmerling (*Chem. Zeity.* X, 527—528). Wenn man sich an das vor einigen Jahren in Halle vereinbarte Verfahren zur Untersuchung der Superphosphate hält, so weisen die Bestimmungen der Phosphorsäure seitens verschiedener Chemiker noch Differenzen auf, welche 0.5 pCt. betragen können und welche auf die Art des Anreibens der Probe mit Wasser, die verschiedene Häufigkeit des Schüttelns und den Einfluss verschiedener Temperatur zurückgeführt werden.

F. Mylius.

Ueber die Fällung der Phosphorsäure als phosphorsaure Ammonmagnesia bei Gegenwart von Citrammon von C. Mohr (*Chem. Zeity.* X, 42, 675). Die wasserlösliche und die zurückgegangene Phosphorsäure werden in zwei Operationen bestimmt, erstere ohne Zugabe von Citratlösung.

Will.

Ueber die Eggertz'sche Methode zur Bestimmung des Schwefels im Eisen von Gustav Möller (*Berg- und hüttenm. Zeitg.* XLV, 198—199). Die Methode von Eggertz, welche auf der Fixirung des aus Eisen entwickelten Schwefelwasserstoffs durch Silberblech und colorimetrische Vergleichung der entstandenen Farbentöne beruht, wird einer abfälligen Kritik unterzogen.

F. Mylius.

Beiträge zur Kenntniss der qualitativen Bestimmung der Halogen-, Cyan-, Ferrocyan-, Ferricyan- und Rhodanverbindungen nach der Field'schen Methode von C. Willgerodt (*Chem. Zeity.* X, 637—638 und 665—666). Die Field'sche Methode zur Bestimmung von Halogenen, welche auf der Ueberführung der Silberniederschläge in Bromsilber und in Jodsilber mit Hilfe von Brom- und Jodkalium beruht, wird eingehend geprüft und tauglich gefunden. Willgerodt sucht das Verfahren auch auf die Bestimmung der in der Ueberschrift genannten Cyanverbindungen auszudehnen, indem er voraussetzt, dass die Cyanverbindungen sich mit Chlor-,

Brom- und Jodkalium umsetzen; die mitgetheilten Analysen sprechen zu Gunsten dieser Voraussetzung; indessen sind die Versuche des Verfassers noch nicht abgeschlossen.

F. Mylius.

Ueber einen Fehler bei der nitrometrischen Probe von Vitriol von Thomas Bayley (*Chem. News* 53, 266). Seit der Erwiderung Lunge's (*diese Berichte* XIX, 111) auf die Notiz von Bayley (*diese Berichte* XIX, Ref. 222) hat dieser seine Ansicht, dass die Löslichkeit des Stickoxyds in der Nitrometersäure auf dem Gehalt der letzteren an Quecksilberoxydul beruhe, aufgegeben. An der Thatsache der Löslichkeit hält er jedoch nach wie vor fest und glaubt jetzt den Grund dafür in dem Eisengehalt der zur Verwendung kommenden Säure erkannt zu haben. Controlversuche haben ergeben, dass bei Einführung einer verdünnten Eisenvitriollösung in das Nitrometer beträchtliche Mengen von Stickoxyd (mit dunkler Färbung) zurückgehalten werden, welche beim Verdünnen mit Wasser zum Theil entweichen.

F. Mylius.

Die Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten nach der Kjeldahl'schen Methode von M. Zodlbauer (*Chem. Centralbl.* 1886, No. 24, 433. Asboth's Verfahren (*diese Berichte* XIX, Ref. 367) erwies sich als nicht zuverlässig. Der Verfasser empfiehlt 0.2—0.5 g Kalisalpeter oder die entsprechende Menge einer anderen salpetersauren Verbindung mit 20 ccm concentrirtester Schwefelsäure und 2.5 ccm Phenolschwefelsäure (50 g Phenol in H_2SO_4 concentrirt zu 100 ccm gelöst) dann mit 2—3 g Zinkstaub und 5 Tropfen $PtCl_4$ (0.04 g Platin in 1 ccm) zu versetzen. Nach 4stündiger Erhitzung ist die Flüssigkeit farblos und zur Destillation geeignet. Bei Anwendung von Phosphorsäureanhydrid und Schwefelsäure lässt sich die Zeit auf 2 Stunden herabdrücken. Die Zuverlässigkeit der Methode wird durch eine Anzahl gut stimmender Analysen dargethan.

WIII.

Quantitative chemische Analyse mit Hilfe von Electrolyse von Thomas Moore (*Chem. News* 53, 209—210). Die Notiz enthält Anweisungen, Eisen, Cobalt, Nickel, Zink, Mangan, Kupfer, Cadmium, Wismuth, Arsen electrolytisch zu bestimmen.

F. Mylius.

Gehalt des Salpeters an chloressaurem Salz von H. Beckurts (*Archiv Pharm.* XIII, 333—337.) Das meiste Kalium- und Natriumnitrat des Handels enthält Chlorat; nach dem Schmelzen und Glühen des Salpeters erhält man nämlich eine Masse, deren wässrige Lösung mit Silbernitrat deutliche Chlorreaction giebt. Die Menge der Verunreinigung war in einem Fall für Natriumnitrat 0.00296 pCt. Natriumchlorat, für Kaliumnitrat 0.0674 pCt. Kaliumchlorat; über den Ursprung der Chlorüre im Salpeter werden Vermuthungen ausgesprochen. (Die durch Beckurts mitgetheilte Thatsache ist zu berücksichtigen,

wenn es sich um den Nachweis von Halogenen in organischen Substanzen handelt.)

F. Mylius.

Experimentaluntersuchung über das Petroleum als Leuchtmaterial von Wilh. Thörner (*Chem. Zeitg.* X, 528—530, 553—554, 573—574, 582—783, 601—603). Die umfangreiche Abhandlung enthält eine Uebersicht der verschiedenen zur Prüfung und Schätzung des Petroleums empfohlenen Methoden. Das jetzt im Handel befindliche Petroleum wird von den Fabrikanten im Grossen und Ganzen im Sinne der gesetzlichen Forderungen hergestellt. Zur Gewinnung eines Urtheils über die Leuchtfähigkeit unseres Petroleums hat der Verfasser die folgenden Fragen auf experimentalem Wege zu beantworten gesucht. 1) In welcher Weise nimmt die Temperatur des Oels im Oelbehälter der brennenden Petroleumlampe zu? — 2) Unter welchen Bedingungen und bei welcher Temperatur wird eine Explosion der Petroleumdämpfe im Oelbehälter der Lampe möglich sein? — 3) Aendert sich die chemische Zusammensetzung des Oeles beim Brennen in den Petroleumlampen und eventuell in welcher Weise? — 4) In welcher Weise nimmt die Leuchtkraft eines Oeles beim Brennen ab und wodurch wird diese Abnahme bedingt? — Von den durch die Versuche erlangten Resultaten mögen folgende hervorgehoben werden: Im Oelreservoir einer brennenden Petroleumlampe liegt der Explosionspunkt um etwa 0.65° höher als ihn der Abel'sche Petroleumprober anzeigt. Derselbe ist nicht immer direct proportional der Menge der unter 150° siedenden Petrolessenzen, sondern wird wesentlich bedingt durch die Natur und die mehr oder weniger grosse Tension dieser leicht flüssigen Oele. Die mit Hilfe des Inductionsfunken erzeugten Explosionen sind schwach und ungefährlich. Die Explosionsgemische bestehen aus wenigstens 1.9—3.2 Volumprocent Petroleum-Kohlenwasserstoffen und 98—96.8 Volumprocent atmosphärischer Luft und besitzen somit annähernd die Zusammensetzung der in den Gaskraftmaschinen verwendeten Gasmische. Bei den Petroleumsorten des Handels findet beim Brennen auf der Lampe ein merklich schnelleres Abbrennen der leichtflüchtigen Producte nicht statt. Durch Vorhandensein grösserer Mengen von Petrolessenzen wird die Leuchtkraft gesteigert, durch Schmieröle herabgedrückt. Je tiefer das Brennöl im Lampenreservoir steht und je grösser der Gehalt desselben an Schmierölen ist, um so geringer wird die Kraft des Doctes, dasselbe bis zur Flamme emporzuziehen, und eine um so grössere Verkohlung des Doctes tritt ein. Die Abhandlung enthält mehrere Abbildungen und Tabellen und verschiedene nützliche Winke für die Lampenfabrikanten.

F. Mylius.

Bericht über Patente

von Arthur Lehmann.

Apparate. William Frederick Donkin in Upper Tulse Hill (Grafschaft Surrey, England). Neuerung an Quecksilber-Luftpumpen. (D. P. 35433 vom 10. November 1885. Kl. 42.) Die Pumpe ist nach Sprengel's System eingerichtet. Statt einer Fallröhre, in welcher das Quecksilber in einzelnen Tropfen herabfällt, wird aber ein ganzes Bündel Röhren verwendet. Diese Röhren sind oben offen und werden im oberen Theil von einem weiten Rohre umgeben, welches mit dem evacuierenden Gefäss verbunden wird und in welches seitlich das Quecksilber einfließt; dieses umgiebt die inneren Röhren bis zu einer gewissen Höhe und strömt durch feine Oeffnungen in das Innere derselben, wo kleine Ueberläufe angeordnet sind, welche die Tropfenbildung sichern. Der untere Theil des Fallröhrenbündels ist wiederum von einem weiteren Rohr umgeben, in welches das Quecksilber fällt, und welches durch den Abfluss desselben in eine als Sprengel'sche Pumpe wirkende, lange Röhre luftleer gehalten wird.

Metalle. W. H. Higgin in Little Lever, Lancashire. Natriumbichromat. (E. P. 1723 vom 7. Februar 1885.¹⁾ Die durch Auslaugen der Schmelze erhaltene Natriumbichromatlösung lässt man in Absatzbassins laufen, mischt sie gut mit der, wie unten angegeben, erhaltenen sauren Waschflüssigkeit und lässt sie sich durch Absetzen klären. Die klare Flüssigkeit wird eingedampft. Der Trockenrückstand, der hauptsächlich aus Natriumbichromat besteht, wird getrocknet und dann in der Kälte mit einer 28—30 procentigen Salzsäure behandelt, um das Chromat ganz oder nahezu ganz in Bichromat überzuführen. Die Säure muss allmählig und vorsichtig hinzugefügt werden, um zu starke Erwärmung zu vermeiden. Die Masse wird sehr gut durchgearbeitet, um den festen Bestandtheil (d. s. die das Chromat begleitenden Salze) in feines Pulver zu verwandeln. Die dicke Lösung von Bichromat wird abgezogen, heiss filtrirt und auf Bichromat verarbeitet. Der feste Bestandtheil wird mit Salzsäure gewaschen; die Waschflüssigkeit wird für den oben angegebenen Zweck verwendet.

¹⁾ Vergl. Diese Berichte XVII, Ref. S. 218 und XVIII, Ref. S. 307.

Ernest Deligny in Paris. Neuerung in dem Verfahren zur Reinigung von Kupferniederschlägen. (D. P. 35578 vom 8. August 1885, Kl. 40. Zusatz zu D. P. 33968 vom 27. Juni 1885.)¹⁾ Nach dem Hauptpatent wird der Niederschlag, welcher neben Kupfer noch arsenig- und antimonigsaure Metalle enthält, mit Alkalien und Alkalinitrat behandelt, um Arsen und Antimon in lösliche arsen- und antimonisaure Alkalien zu verwandeln. Nach dem Zusatz kann man die kaustischen Alkalien fortlassen und allein Alkalinitrat anwenden, indem man den Niederschlag mit demselben bei Temperaturen bis Rothgluth calcinirt; es bilden sich gleichfalls arsen- und antimonisaure Alkalien.

Metalloide. Edward William Parnell und James Simpson in Liverpool. Verfahren zur Trennung des Schwefelwasserstoffs vom Stickstoff. (D. P. 35622 vom 29. August 1885, Kl. 12.) Das Gemisch von Schwefelwasserstoff mit einem Ueberschuss von Stickstoff wird in Thürme geleitet, in welchen man eine fünfprocentige Schwefelammoniumlösung herabfliessen lässt. Es empfiehlt sich die Absorption bei nicht über 21° C. vorzunehmen. Der Schwefelwasserstoff wird unter Bildung von Ammoniumsulfhydrat absorbirt, während Stickstoff entweicht, den man, um etwaige Spuren von Ammoniak zurückzuhalten, zunächst noch mit saurer Lösung behandelt. Die Lösung von Ammoniumsulfhydrat erhitzt man zum Sieden oder setzt sie einem Vacuum aus, wobei sie unter Rückbildung von Einfachschwefelammonium den absorbirten Schwefelwasserstoff wieder abgibt. Der Schwefelwasserstoff wird mit Säuren gewaschen und dann in einem Gasbehälter aufgefangen. Das Schwefelammonium kann von neuem verwendet werden, bis es viel Kohlensäure aufgenommen hat, worauf man es entweder mit Säuren zu Ammoniaksalz verarbeitet oder durch Zusatz von Schwefelcalciumlösung regenerirt oder nach D. P. 33255 (Diese Berichte XVIII, Ref. S. 687) bei der Herstellung von Ammoniaksoda verwendet.

Adolph Vogt in Aschersleben. Gewinnung von Schwefel und kaustischer Magnesia aus Schwefelwasserstoff und Magnesiumsulfat oder anderen Salzen, welche Magnesiumsulfat enthalten. (D. P. 35668 vom 25. Juni 1885, Kl. 12.) Schwefelwasserstoff wird über glühendes, calcinirtes Magnesiumsulfat geleitet; es entstehen Magnesia, Schwefel und Wasser. $MgSO_4 + 3H_2S = MgO + 4S + 3H_2O$. Während Magnesia in der Retorte zurückbleibt, entweichen Schwefel und Wasser als Dampf; dieser wird in eine heisse Kammer geleitet, in welcher der Schwefel sich

¹⁾ Diese Berichte XIX, Ref. S. 122.

condensirt, nicht aber erstarrt, sodass er flüssig unten abgezogen werden kann; die Wasserdämpfe entweichen aus der Kammer. Es können anstatt des Magnesiumsulfats auch Kiserit, Kainit, Glauberit, Astrakanit und dergl. verwendet werden. Diesen Stoffen setzt man, um das Schmelzen zu verhindern und sie porös zu halten, Thon, Kieselerde oder Magnesia hinzu. — Die Benutzung dieses Verfahrens ist an die Zustimmung des Inhabers von Patent No. 30746 (Diese Berichte XVIII, Ref. S. 164) gebunden.

Alkalien. H. W. Deacon und F. Hurter in Widnes, Lancashire und W. Elmore, Blackfriars, Surrey. Behandlung von Alkalilösungen, welche Sulfide enthalten. (E. P. 800 vom 20. Januar 1885.) Die Alkalilösungen, welche nach dem Le Blanc'schen Verfahren erhalten werden, sind stets durch eine gewisse Menge Schwefelnatrium verunreinigt. Dieses Schwefelnatrium wird nach diesem Verfahren durch Elektrolyse in isolirten Gefässen entfernt. Wenn hierbei ein Strom von geringer Intensität angewendet wird, so wird an der Anode Schwefel niedergeschlagen. Man lässt in diesem Falle die Anode rotiren und reinigt dieselbe von Schwefel durch eine Bürste oder dergl. Das Alkali des Natriumsulfids wird in Natriumhydroxyd übergeführt. Um Schwefel zu gewinnen, muss man schwache Ströme anwenden; es wird jedoch immer nur ein kleiner Theil desselben niedergeschlagen. Man verwendet daher am besten starke Ströme, wobei der ganze Schwefel oxydirt wird und aus dem Sulfid das Sulfat gebildet wird. Um Polarisation zu verhüten, lässt man entweder die Elektroden rotiren oder wendet Wechselströme an. Man kann hierbei eine Reihe terrassenförmig angeordneter Gefässe von der Flüssigkeit durchströmen lassen und so die letztere stets in Bewegung halten. 1 Quadrat-Fuss Elektrode (engl. Maass) wird für je 3 bis 5 Ampère verwendet.

Glas. J. Willetts in Pittsburg, Pennsylvania, U. S. A. Herstellung von Glasgefässen. (E. P. 1844 vom 10. Februar 1885.) Das Innere der Formen wird mit einer kohlenhaltigen Masse überzogen. Es werden zu dem Zweck Sägespäne mit einem Klebmittel, wie z. B. mit einer Mischung von Wachs und Leinöl, sowie mit etwas Mennige und Gyps gemischt. Mit dieser Mischung überzieht man die Formen innen und verkohlt dieselbe, indem man einige Glasgefässe, die man verloren giebt, in der Form bläst. Später werden die Seitenwände der Form vor dem jedesmaligen Einblasen des Glases innen angefeuchtet. — Nachdem die überflüssigen Theile des so erblasenen Glasgegenstandes auf einer Drehbank entfernt sind, werden die scharfen Enden entweder glatt geschliffen oder in der Löthrohrflamme glatt geschmolzen.

Dünger, Phosphate. Bernhard Osann in Potsdam. Stückförmige kohlensaure Alkalien zur Entphosphorung des Eisens und Gewinnung des Phosphors. (D. P. 35438 vom 28. Juni 1885, Kl. 18.) Um den kohlensauren Alkalien eine stückige Form und solche Festigkeit zu geben, dass sie aus der Bessemerbirne nicht massenhaft verstäubt und wieder ausgeworfen werden, ferner gegen Zerbrechen und Abreiben einen stärkeren Widerstand leisten, werden folgende Verfahren verwendet. Reine kohlensaure Alkalien, bes. Soda, werden anstatt des Calcinirens in einem Flammofen geschmolzen und durch einen Abstich abgelassen, um entweder in Giessformen geformt oder in Kuchen gegossen zu werden; die letzteren werden in Stücke gebrochen. Man kann auch trockenes calcinirtes Material oder Mischungen desselben mit wasserhaltigem Carbonat trocken pressen und die gepressten Körper einer starken Hitze aussetzen, um die äussere Kruste zu fritten. Die kohlensauren Alkalien können auch im Gemisch mit Eisenoxyd und Manganoxyd verformt werden, wobei man die Zusätze entweder den geschmolzenen Carbonaten zugeibt und die erstarrte Schmelze in Stücke schlägt oder die Pulver in der Kälte mischt, trocken presst und die Stücke nach dem Bestreichen mit einer gesättigten Carbonatlösung bis zur Bildung einer festen Kruste brennt.

Abfülle. F. M. Lyte in Putney, Surrey. Reinigung städtischer Abflusswässer. (E. P. 900 vom 21. Januar 1885.) Die Wässer werden gereinigt und geruchlos gemacht, indem man darin einen Niederschlag von Aluminiumhydroxyd mittelst eines Aluminates, besonders Natriumaluminat, erzeugt. Man setzt der Flüssigkeit, wenn sie nicht genügend sauer ist, zunächst eine Säure oder ein saures Salz oder Aluminiumsulfat, Aluminiumchlorid n. s. w. und dann das Natriumaluminat hinzu. Fügt man diesem noch Kohle von Tang, Torf oder Schieferthon hinzu, so erhält man einen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen und Verkohlen als Ersatz für Kochen- kohle sich eignet.

Organische Verbindungen (diverse). Dr. Constantin Fahlberg in New-York und die Erben des Adolph List in Leipzig. Verfahren zur Darstellung von Benzoësäuresulfinid aus der Benzoësäure. (D. P. 35717 vom 16. August 1884. Kl. 12.) Wenn man ein Gemisch von Ortho- und Paratoluolsulfosäure, wie solches nach D. P. 35211 (diese Berichte XIX., Ref. 374) erhalten wird, mit einem Oxydationsmittel behandelt, so werden ungefähr gleiche Theile von Ortho- und Parasulfobenzoësäure gebildet. Die getrockneten Alkalisalze dieser Säuren werden durch Behandeln mit freiem Chlor bei Gegenwart von Phosphortrichlorid in die Dichloride,

$C_6H_4.COCl.SO_2Cl$, übergeführt. Diese Dichloride zeigen ein ungleiches Verhalten gegen Ammoniak. Während das Dichlorid der Parasäure glatt in das unlösliche Diamid übergeht, verwandelt sich das Orthosulfobenzoësäuredichlorid in das wasserlösliche Ammoniumsalz der Sulfaminbenzoësäure. Es wird demnach nach beendeter Chlorirung das Phosphoroxychlorid abdestillirt, und in das zurückbleibende Gemisch der Dichloride die berechnete Menge Ammoniumcarbonat eingetragen. Man leitet die Reaction durch Erwärmen ein und lässt sie zweckmässiger Weise in einer Kohlensäureatmosphäre sich vollziehen. Das Reactionsproduct laugt man mit Wasser aus und setzt zu der Lösung Salzsäure, wodurch das Benzoësäuresulfonid (das Anhydroderivat der Orthosulfaminbenzoësäure) ausfällt.

Dr. Constantin Fahlberg in New-York und Dr. Adolph List in Leipzig. Verfahren zur Darstellung von Saccharinsalzen der organischen Alkaloïde. (D. P. 35933 vom 9. December 1885, Kl. 12.) Um angenehm schmeckende Alkaloïd-Präparate herzustellen, bereitet man wässerige oder alkoholische Lösungen von Saccharin (D. P. 35211 und D. P. 35717, diese Berichte XIX, Ref. 374 und vorstehend) und neutralisirt dieselben mit dem Alkaloïd z. B. Chinin, Cinchonin, Strychnin, Morphin u. s. w. Es bilden sich neutrale Salze, die aus der Lösung in amorpher oder krystallinischer Gestalt erhalten werden können. Wird zu den Lösungen weiteres Saccharin hinzugesetzt, so bilden sich saure Salze, welche leicht krystallinisch zu erhalten sind und den Geschmack der Alkaloïde in noch geringerem Maasse zeigen als die neutralen Salze.

Brenn- und Leuchtstoffe. J. Hanson in Bingley, Yorkshire. Reinigung von Leuchtgas. (E. P. 1026 vom 24. Januar 1885.) Die Reinigung wird durch eine Mischung von Eisenoxyd und Ammoniakwasser oder dergleichen in einem Scrubber bewirkt, welcher der Hauptsache nach aus einem bedeckten, länglichen Gefäss besteht, in welchem ein Rührwerk und ein Ventilator sich um eine horizontale Achse drehen und das zum Theil mit der Flüssigkeit gefüllt ist. Das Gas durchzieht den oberen Theil des Gefässes und kommt mit den oberhalb der Flüssigkeit befindlichen, benetzten Theilen des Rührwerkes in Berührung. Neben dem bedeckten Gefäss liegen zwei offene, welche unten mit demselben communiciren und in welchen das Reinigungsgemisch durch den Luftzutritt regenerirt wird.

Bleicherei. Eugen Hermite in Paris. Verfahren zum Bleichen von Textilstoffen und Papierzeug. (D. P. 35549 vom 24. October 1884, Kl. 8.) Als Bleichmittel dient eine Chlormagnesiumlösung von 15° Bé., durch welche man entweder vorher

einen elektrischen Strom geleitet hat oder während des Bleichens einen solchen hindurchleitet. Die Producte der Elektrolyse sollen bleichend wirken und beim Bleichen soll sich wieder die Chlor-magnesiumlösung regeneriren.

Farbstoffe. Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Combination von Tetrazoditoyl mit α - und β -Naphthylamin oder deren Mono- und Disulfosäuren. (D. P. 35615 vom 17. März 1885, Kl. 22; Zusatz zu D. P. 28753 vom 27. Februar 1884.¹⁾ Die Tetrazoverbindungen des Tolidins, welches man aus Ortho- oder Paranitrotoluol oder dem Gemisch beider, dem technischen Nitrotoluol, durch Reduction in alkalischer Lösung erhält, werden mit dem α - und β -Naphthylamin und deren Mono- und Disulfosäuren zu Azofarbstoffen verbunden. Diese sind schöne, theils sprit-, theils wasserlösliche Farbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle im Seifenbade intensiv gelbroth bis blauroth färben und von den entsprechenden Benzidinfarbstoffen durch ihre Nüance und grössere Echtheit gegen Licht und Säuren wesentlich sich unterscheiden. Diese Eigenschaften zeigen sich besonders bei einem scharlachrothen Farbstoff, den man durch Combination von Tetrazoditoyl mit der β -Naphthylaminmonosulfosäure erhält, welche durch Erhitzen der Schaeffer'schen Naph-tolsulfosäure mit Ammoniak entsteht. Man bereitet den Farbstoff, indem man zu einer mit überschüssiger Sodalösung versetzten Lösung von β -naphthylaminsulfosaurem Natron langsam unter Umrühren und Eiskühlung Tetrazoditoylchlorid einlaufen lässt. Es bildet sich ein bräunlichrother Niederschlag, der sich nach längerem Stehen wieder auflöst, dann durch Kochsalzlösung als rother, schleimiger Niederschlag gefällt und durch Erwärmen krystallinisch gemacht wird.

Aetherische Oele, Harze. E. A. Behrens in Bremen. Apparat und Gebrauchsweise desselben zum Bleichen und Raffiniren von Harzen und ähnlichen Stoffen. (D. P. 35030 vom 7. Juni 1885, Kl. 22.) Die Harze werden in Flüssigkeiten gelöst, deren Siedetemperatur niedriger als die des Weingeistes liegt. Als solche kommen Kohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff, Aether und Holzgeist besonders in Betracht. Die Lösungen werden dann mit geeigneten Reagentien, wie Alkalilauge und Entfärbungsmitteln, behandelt. Nach beendeter Reinigung werden die Lösungsmittel von den Harzen durch Verdampfen getrennt. Um die verschiedenen hierbei benutzten Gefässe hermetisch zu verschliessen, werden die Deckel derselben mit dem umgebogenen Rand in Rinnen gestellt und diese

¹⁾ Diese Berichte XVII. Ref. S. 453.

mit einer leicht schmelzbaren Metallegirung ausgegossen. In der Rinne liegt ein Dampfrohr, so dass man mittelst desselben die erstarrte Metallegirung wieder schmelzen kann, wenn man den Deckel öffnen will. — Um beim Lösen und beim Behandeln der Lösungen mit Reagentien die Flüssigkeiten gut durchzurühren, wird comprimirt Luft hindurchgeleitet. Es kommt hierbei die im Apparat schon vorhandene Luft zur Verwendung, indem man dieselbe über der Flüssigkeit absaugt, dann comprimirt und unten in die Flüssigkeit wieder eindrückt. Es wird so ein Abgehen der Luft aus dem Apparat ins Freie und ein damit verbundener Verlust an Lösungsmitteln vermieden.

Zucker. Carl Uhl & Co. in Braunschweig. Verfahren der Fällung von Zuckerkalk durch Ammoniak. (D. P. 35676 vom 21. November 1885, Kl. 89.) Das Verfahren stützt sich darauf, dass aus einer mit Aetzkalk möglichst gesättigten Zuckerlösung durch einen Ueberschuss von Ammoniak ein Kalksaccharat ausgefällt wird. Die Ausfällung des Zuckers ist um so vollständiger, je mehr Aetzkalk ursprünglich in Lösung war. Es wird demnach die zu behandelnde Zuckerlösung (Pflanzensaft, Syrup, Melasse oder dergleichen), welche am besten 7 bis 10 pCt. Zucker enthält, auf 100 Theile Zucker mit 40 bis 60 Theilen Kalkmehl allmählich versetzt und dabei gut durchgerührt. Die filtrirte Flüssigkeit wird unter fortwährendem Umrühren mit gasförmigem Ammoniak behandelt, bis die Flüssigkeit zwischen 10 bis 15 pCt. Ammoniak absorhirt hat. Der Niederschlag wird durch Filterpressen von der Lauge getrennt und mit etwa 10procentiger Ammoniaklösung gewaschen. Das Ammoniak wird aus den Laugen durch Erhitzen wieder gewonnen. Anstatt des gasförmigen Ammoniaks kann man auch sehr concentrirte Ammoniaklösung zur Fällung verwenden, doch ist dies nicht zweckmässig.

K. Trobach in Berlin. Extrahiren von Zucker. (E. P. 1453 vom 2. Februar 1885.) Bei der Extraction von Zucker aus Rüben-Melasse, Stärkezucker-Syrup od. dergl. werden Sägespäne oder ähnliche Materialien verwendet. Die Melasse wird zunächst von Salzen befreit, indem man sie mit Alkohol von 50—60 pCt. Stärke behandelt, dann mit Schwefelsäure mischt und durch Sämschleder filtrirt. Hierauf fügt man Sägespäne hinzu und erhitzt die Masse, bis sie fast trocken pulverig wird. Sie wird sodann mit heissem Alkohol abgospült, um anhängende Melasse zu entfernen, und später zur Extraction des Zuckers mit starkem Alkohol ausgezogen. Für Stärkezucker genügt schwächerer Alkohol. Nachdem die Sägespäne mit Wasser gewaschen und getrocknet sind, können sie von neuem benutzt werden.

Gährungsgewerbe. D. Kaysser in Dortmund. Apparat und Verfahren zur Brauchbarmachung von Brauwasser. (D. P. 35381 vom 18. September 1885.) Das Wasser wird erst mit Kohlensäure imprägnirt und dann durch eine Schicht geleitet, welche aus kohlensaurem Kalk mit Beimengung von 1–2 pCt. phosphorsaurem und schwefelsaurem Kalk (Gyps) besteht. Zur weiteren Reinigung kann das Wasser noch über Thierkohle filtrirt werden.

Nahrungsmittel. G. Holgate in Philadelphia, Pennsylv., U. S. A. Conserviren von Fleisch. (E. P. 1550 vom 4. Februar 1885.) Das frisch geschlachtete Fleisch wird in eine Kammer gebracht und, nachdem diese luftleer gemacht ist, der Einwirkung eines comprimirt, conservirenden Gases ausgesetzt, welches sich beim Eintritt in die Kammer stark ausdehnt und so das Fleisch zu gleicher Zeit kühlt und conservirt. Man wendet zunächst Schwefligsäure und dann Kohlensäure an.

Gerberei. Louis Lohse in Crimmitschau. Einrichtung zum Heizen der Versatzgruben von Gerbereien. (D. P. 35342 vom 1. September 1885. Kl. 28.) Die Wände und Böden der Gruben sind mit einer Kiesschicht umgeben, welche von Feuerungskanälen durchzogen wird. Die Gruben sind gemauert; in einiger Entfernung vom Boden liegt ein Doppelboden. Die sich unter dem Doppelboden ansammelnde Flüssigkeit wird häufig wieder auf die Lohe in den Gruben gepumpt. Durch die Erwärmung der Kiesschicht wird die Temperatur in den Gruben leicht auf 22–27° C. gebracht und erhalten, wodurch die Gerbung sehr beschleunigt werden soll.

Berichtigungen:

- Jahrg. XIX, No. 1, Ref., S. 12, Z. 1 und 9 v. o. lies: »Aethenylglycolsäure« statt »Aethylenglycolsäure«.
- » » » 10, » » 390, » 5 v. o., Spalte 5, lies: »Liter bei 10°« statt »Liter bei 0°«.
- » » » 10, » » 390, » 5 v. o., Spalte 7, lies: »Liter bei 20°« statt »Liter bei 0°«.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Verbrennungs- und Bildungswärme von Zucker, Kohlehydraten und verwandten mehrwerthigen Alkoholen von Berthelot und Vieille (*Compt. rend.* 102, 1284). Nach ihrer Methode (vergl. *diese Berichte* XIX, Ref. 428) haben die Verfasser ferner die Verbrennungswärmen folgender Verbindungen, bezogen auf ein Formelgewicht bei constantem Volum, gemessen:

Mannit	$C_6 H_{14} O_6$	728.2 Cal.
Dulcit	$C_6 H_{14} O_6$	729.1 „
Milchzucker	$C_{12} H_{22} O_{11} + H_2 O$	1359.8 „
Rohrzucker	$C_{12} H_{22} O_{11}$	1355.0 „
Cellulose	$C_6 H_{10} O_5$	681.8 „
Stärke	$C_6 H_{10} O_5$	684.9 „
Inulin	$C_6 H_{10} O_5$	678.3 „
Dextrin	$C_6 H_{10} O_5$	667.2 „

Die Zahlen liegen alle zwischen den von Rechenberg und von Stohmann angegebenen Werthen, welche mittelst der Kaliumchloratmethode bestimmt sind.

Horstmann.

Ausdehnung des allgemeinen Gesetzes der Erstarrung auf Thymol und Naphtalin von F. M. Raoult (*Compt. rend.* 102, 1307). Verfasser sucht zu zeigen, dass die Erstarrungstemperaturen von Thymol und Naphtalin durch darin gelöste Stoffe nach demselben allgemeinen Gesetze erniedrigt werden, welches er bei Wasser und anderen Lösungsmitteln annimmt (*diese Berichte* XVII, Ref. 400). Horstmann.

Einwirkung des Bleioxyds auf Salmiak von F. Isambert (*Compt. rend.* 102, 1313). Verfasser hat beobachtet, dass aus einem Gemisch von Salmiak mit Bleioxyd Ammoniak nur so lange entwickelt wird, bis dessen Spannung ein Maximum erreicht hat, welches von der Temperatur abhängig ist. Bei constanter Temperatur bleibt die Maximalspannung unverändert, wenn neue Mengen des Gemisches

in den Entwicklungsapparat eingeführt werden, und dieselbe stellt sich durch Entwicklung oder Absorption wieder her, wenn der Druck des Ammoniaks grösser oder kleiner gemacht wird, als dem Maximum bei der herrschenden Temperatur entspricht. Die Erscheinungen bei dieser Reaction, die endothermisch ist, verlaufen also ganz ähnlich wie bei der Dissociation. Die folgenden Zahlen zeigen beispielsweise, wie die Maximalspannung des Ammoniaks (einschliesslich der Spannung des vorhandenen Wasserdampfes) mit steigender Temperatur zunimmt:

Temperatur	Spannung
17.5°	296 mm
27°	420 »
36.3°	599 »
48.9°	926 »

Bei 42° ungefähr wird die Spannung gleich dem Atmosphärendruck.
Horstmann.

Bemerkungen über die Zersetzung der Ammoniaksalze durch Basen und Metalloxyde von Berthelot (*Compt. rend.* 102, 1354). Die Mittheilung beschäftigt sich mit der Erklärung der vorstehend erwähnten Beobachtungen Isambert's nach bekannten Grundsätzen.

Horstmann.

Ueber das Princip der Aequivalenz in den Erscheinungen des chemischen Gleichgewichtes von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 102, 1388). Der vom Verfasser aufgestellte Satz lässt sich etwa folgendermassen verdeutschen: »Zwei materielle Systeme, die jedes für sich mit einem und demselben dritten Systeme in chemischem Gleichgewichte sich befinden können, sind auch gegenüber jedem anderen System, welchem sie entgegengestellt werden können, chemisch gleichwerthig, und sie können sich selbst einander das Gleichgewicht halten, wenn sie sich gegenüber gestellt werden können«. Verfasser weist auf verschiedene Anwendungen dieses Satzes hin und schliesst mit Hilfe desselben aus seinen Versuchen über die Dissociationsspannung des Calciumcarbonates und des Calciumhydroxydes (*diese Berichte* XIX, Ref. 429), dass durch die Einwirkung von Wasser auf Calciumcarbonat bei 100° in Gegenwart von Calciumhydroxyd Kohlensäure in nachweisbarer Menge entwickelt werden müsse. Diese Folgerung wird durch den Versuch bestätigt.

Horstmann.

Ueber die Verbrennungswärme des Benzols von J. Thomsen. **Entgegnung zu vorstehender Abhandlung des Hrn. Thomsen** von F. Stohmann (*Journ. pr. Chem.* N. F. 33, 564—576). Thomsen versucht die Differenzen zwischen den von ihm und von Stohmann bestimmten Verbrennungswärmen (*diese Berichte* XIX, Ref. 199) durch Fehler der Methoden des letzteren zu erklären. Stohmann weist diese Aus-

legung zurück und bleibt bei seiner Behauptung, dass durch Thom-
sen's Universalbrenner fremde Wärme in das Calorimeter gelangt
sei. Eine Entscheidung wird wohl erst durch neue Messungen herbei-
geführt werden.

Horstmann.

Ueber das Atomvolumen des Sauerstoffs von E. H. Amagat
(*Compt. rend.* 102, 1100). Im Hinblick auf Wroblewski's Mit-
theilung (*diese Berichte* XIX, Ref. 324) bemerkt Verfasser, dass auch
er (Amagat, *Compt. rend.* 1885) das Atomvolumen des Sauerstoffs
kleiner als 16 fand, da sich bei einem Druck von über 4000 Atm.
und 17° die Dichte des Sauerstoffs grösser als 1.25 ergab. Vielleicht
zeigt sich unter gleichzeitigem Einfluss von Druck und starker Kälte
das Atomvolumen schliesslich halb so gross, als dasjenige von
Schwefel, Selen und Tellur.

Gabriel.

Ueber die Absorptionsspektren des Sauerstoffs von J. Janssen
(*Compt. rend.* 102, 1352—1353). Das Absorptionsspektrum des Sauer-
stoffs zeigt ein System feiner Linien (*diese Berichte* XVIII, Ref. 672);
ausserdem treten verwischte Streifen auf, welche zwar bei mässigem
Druck später als erstere auftreten, aber mit zunehmender Dichte sich
schnell entwickeln und bald überwiegen. Man kann nach Belieben
entweder die Linien oder die Streifen hervorrufen.

Gabriel.

Ueber das Atomgewicht und Spektrum des Germaniums
(*Compt. rend.* 102, 1291—1295). Verfasser hat das Germanium,
welches zwischen Silicium und Zinn steht, spektroskopisch untersucht,
vorläufig eine blaue und eine rothe Linie ($\lambda = 468$ und $\lambda = 422.6$)
gemessen und selbige zur Berechnung des Atomgewichtes benutzt, in
ähnlicher Weise, wie er früher das Atomgewicht des Galliums (welches
zwischen Aluminium und Indium steht) berechnete. Die Art der Be-
rechnung wird aus nachstehendem ersichtlich:

	Atomgewichte		Mittl. Wellenlänge zweier Linien:	Mittl. Wellenlänge zweier Linien:	
	Diff.	Änderung		Diff.	Änderung
Si	28.0		401.0		
Gr	n	y { 90	445.3	44.3	40.51 pCt. ²⁾
Sn	118.0	Z { 90	507.7	62.4	
Al	27.5		395.2		
Ga	69.9	42.4	410.1	14.9	37.584 pCt. ³⁾
In	113.5	43.6	430.6	20.5	

Setzt man $37.584 : 2.8302 = 40.51 : x$, so ist x d. i. die Ände-
rung für die Gruppe Si, Gr, Sn = 3.951; daraus erhält man ¹⁾ $\frac{42.4}{2.8302}$

¹⁾ D. h. $(1 + 0.028302) 42.4 = 43.6$, ²⁾ d. h. $(1 + 0.4051) 44.3 = 62.4$,
³⁾ d. h. $(1 + 0.38584) 14.9 = 20.5$.

= 44.32 für y , und somit ist, da $y + x = 90$, $Z = 45.68$. n d. i. das Atomgewicht des Germaniums ist also = 72.31. Eine ähnliche Zahl, nämlich 72.27 findet man, wenn der Berechnung nicht die mittlere Wellenlänge zweier Linien, sondern diejenige der minder brechbaren zu Grunde gelegt wird. A. Winkler giebt das Atomgewicht von Gr vorläufig zu 72.75 an.

Gabriel.

Ueber die Verbindungen des Chlorzinks mit Wasser von R. Engel (*Compt. rend.* 102, 1111—1113). $ZnCl_2 + 3H_2O$ wurde in grossen bei 70° schmelzenden Krystallen erhalten, als man eine 70.5procentige Chlorzinklösung 24 Stunden auf 0° abkühlte; Wasser von 0° löst ca. 12.5 Th. dieses Trihydrates auf. Eine Lösung von 79.9 Th. Chlorzink erstarrt bei 0° nach langer Zeit; lässt man nun die Masse bei 16° stehen, so schmilzt ein Theil, welcher (den Analysen der entstandenen Flüssigkeit zufolge) die Formel $ZnCl_2 + 2H_2O$ besitzt, während der ungeschmolzene Antheil die Zusammensetzung $(ZnCl_2)_2 + 3H_2O$ aufweist. Auf letztere Formel stimmen auch Schindler's Analysen besser als auf ein von ihm angenommenes Monohydrat.

Gabriel.

Ueber Phosphorpentasulfid von F. Isambert (*Compt. rend.* 102, 1386—1388). Eine Lösung von Schwefel und Phosphor in Schwefelkohlenstoff scheidet im Sonnenlicht nach gewisser Zeit ein gelbliches Pulver aus, welches nach Jahresfrist theilweise und undeutlich krystallisirt, bei 520° destillirt und die Zusammensetzung P_2S_5 (trotz Anwesenheit überschüssigen Phosphors) zeigt. Das Trisulfid P_2S_3 entsteht, wenn man berechnete Mengen von Schwefel und rothem Phosphor in einer Kohlensäureatmosphäre über dem Gasbrenner erhitzt; es bildet dünne Nadeln; kocht gegen 490° , zeigt die Dampfdichte P_4S_6 .

Gabriel.

Ueber orthophosphorsaures und arsensaures Natrium von A. Joly und H. Duffet (*Compt. rend.* 102, 1391—1394). Aus einer Lösung von Natriumorthophosphat, welche etwas grössere Dichte als 1.5 besitzt, scheiden sich beim Erkalten octaëdrische Krystalle von $NaH_2PO_4 + 4H_2O$ ab, welche luftbeständig sind, bei 60° zu schmelzen beginnen und bei 100° im geschlossenen Gefäss in Wasser und das Hydrat mit $2H_2O$ zerfallen. Aus einer Lösung, welche specifisch schwerer als 1.7 ist, lässt sich in analoger Weise das Salz $NaH_2AsO_4 + 4H_2O$ bereiten; es bildet ebenfalls Octaëder, welche aber an der Luft effloresciren. Die krystallographische Untersuchung ergab für das Phosphat [resp. Arseniat]: k rhombisches Prisma von $95^\circ 6'$ [$94^\circ 55'$], $b : h = 1000 : 1157.874$ [1181.778], $D = 738.121$ [736.786], $d = 675.252$ [676.126], Dichte 1.915 [2.320]. Mol.-Vol. 81.5 [86.2].

Gabriel.

Ueber die Krystallform der Natriumpyrophosphate und -hypophosphate von H. Duffet (*Compt. rend.* 102, 1327—1329). Verfasser giebt für die Salze 1. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$, 2. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 10\text{H}_2\text{O}$, 3. $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ folgende Daten:

	1.	2.	3.	4.
Klinorhombisches Prisma	76° 16'	79° 24'	61° 8'	63° 38'
b:h =	1000:1162.606	1000:1206.98	1000:906.993	1000:906.698
D	789.723	774.396	896.717	895.551
d	613.464	632.700	442.608	444.966
Winkel zwischen Höhe und Base	81° 44'	79° 44'	56° 41'	53° 13'
Dichte	1.824	1.832	1.848	1.840

Gabriel.

Ueber ein neues Gas, Phosphoroxyfluorid POF_3 von H. Moissan (*Compt. rend.* 102, 1245—1248). 4 Vol. Phosphortrifluorid und 2 Vol. Sauerstoff explodiren heftig durch einen starken Funken (nicht durch eine Flamme) und geben 4 Volumen POF_3 , ein an der Luft rauchendes Gas, welches von Wasser (Alkohol) sofort absorbiert und zersetzt wird, auch entsteht, wenn man die beiden Componenten über erhitzten Platinschwamm leitet, und sich bei 16° unter 15 Atm. Druck resp. bei -50° unter 1 Atm. Druck verflüssigt. Nach Compression auf 50 Atm. geht es bei plötzlichem Drucknachlass in eine schneeige Masse über.

Gabriel.

Wirkung der Vanadinsäure auf Ammoniaksalze von A. Ditte (*Compt. rend.* 102, 1105—1107. Fortsetzung; vergl. *diese Berichte* XIX, Ref. 387). Durch eine warme Lösung von Ammoniumsulfat wird rothe, lösliche Vanadinsäure sofort in gelbe Blättchen von Ammoniumtrivanadat verwandelt. Eine warme Lösung von neutralem Ammoniumchromat färbt sich, wenn man sie gegen 60° mit Vanadinsäure sättigt, tiefroth und scheidet, im Vacuum verdunstet, kleine Krystalle von $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{CrO}_3 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ab, während oberhalb 60° Ammoniumtrivanadat auskrystallisirt. Neutrales Ammoniumjodat (kochend) giebt mit Vanadinsäure Ammonium-Trivanadat und -bijodat. Ammoniumborat und -acetat liefern ebenfalls Trivanadat. Aus Ammoniumvanadat und Vanadinsäure entsteht in der Kälte Bi-, in der Hitze Trivanadat. Durch heisse Lösungen von Ammoniumnitrat oder -perchlorat wird Vanadinsäure in die schwerlösliche Modification und durch Kochen mit Salmiaklösung zum kleinen Theil in Trivanadat und in ein niedrigeres Oxyd verwandelt, während ein Gemisch von Ammoniumcarbonat und Vanadinsäure, je nachdem diese oder jenes im Ueberschuss vorhanden ist,

Bivanadat oder neutrales Vanadat liefern. — Aus Vanadinsäure und Ammoniaksalzen entstehen also 1) entweder complexe Ammoniaksalze, oder 2) Trivanadat oder es findet 3) keine Einwirkung statt.

Gabriel.

Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf Vanadinsäure von A. Ditte (*Compt. rend.* 102, 1310—1312). Wenn man überschüssige Jodwasserstoffsäure in eine warme Lösung von rother Molybdänsäure giesst, bis die anfangs entstandene grüne Fällung wieder in Lösung gegangen ist und wenn man danach die Flüssigkeit durch Zusatz von Silberpulver von freiem Jod befreit, so resultirt eine grünlichblaue Lösung, welche im Vacuum dunkelbraun war und eine radialfasrige, fast schwarze zerfliessliche Masse von der Formel $V_2O_3J_2 + 3HJ + 10H_2O$ abscheidet; selbige geht im trockenen Vacuum in $V_2O_3J_2 \cdot 2HJ \cdot 8H_2O$ über; die vorliegenden Verbindungen sind Derivate der Untervanadinsäure V_2O_4 , und zwar ist letztere nach der Gleichung $V_2O_5 + 2HJ = V_2O_4 + H_2O + J_2$ entstanden und hat weiter, wie folgt, reagirt: $V_2O_4 + 2HJ = V_2O_3J_2 + H_2O$ u. s. w. Die sehr lösliche Verbindung giebt mit Ammoniak ein tiefgrünes Pulver, welches nach dem Auswaschen aus kochendem Wasser in grünen Kryställchen [Ammoniumhypovanadat $V_2O_4 \cdot 2(NH_4)_2O$] anschiesst. — Bromwasserstoffsäure liefert unter analogen Bedingungen (das abgeschiedene Brom wurde durch Kochen entfernt) dunkelgrüne, sehr zerfliessliche Krystalle von $V_2O_3Br_2 \cdot 2HBr \cdot 7H_2O$. — Aus Chlorwasserstoffsäure werden bei analoger Behandlung ebenfalls dunkelgrüne, undeutliche Krystalle von $V_2O_3Cl_2 \cdot 4H_2O$ erhalten.

Gabriel.

Ueber Ceriummolybdat von Alph. Cossa (*Compt. rend.* 102, 1315—1316. Im Hinblick auf Didier's Publikation (*diese Berichte* 19, Ref. 285) bemerkt Verfasser, dass er bereits 1880 Ceriumwolframat dargestellt und Sella (*Acc. dei Lincei* 1885) selbiges isomorph mit Scheelit gefunden hat. Verfasser hat krystallisirtes Didymmolybdat (vgl. *diese Berichte* 17, Ref. 249) neuerdings durch Schmelzen von neutralem Didymsulfat, Natriummolybdat und Natriumchlorid bereitet. Ceriummolybdat (isomorph mit Wulfenit) wurde durch Vermischen von Ceroxydulsulfat und Natriummolybdat als anfangs weisser, gelatinöser, dann blauer, krystallinischer Niederschlag erhalten: er giebt eine Schmelze, die nach dem Erstarren mit Octaëdern bedeckt ist, welche die Dichte 4.56 aufweisen.

Gabriel.

Ueber eine neue Aluminiumlegirung von Bourbouze (*Compt. rend.* 102, 1317). Ein Gemisch von 10 Theilen Zinn und 100 Theilen Aluminium ist weisser, wenig schwerer ($d = 2.85$), unveränderlicher und leichter zu bearbeiten als Aluminium und lässt sich im Gegensatz zu letzterem, so leicht wie Messing löthen.

Gabriel.

Ueber mehrere Doppelsilicate aus Aluminium und Kalium oder Natrium von Alex. Georgeu (*Compt. rend.* 102, 1108—1110). Wenn man Kaolin (bei 120° nahezu der Formel $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsprechend) mit Haloïdsalzen der Alkalien in feuchter Luft erhitzt und dann mit Wasser auslaugt, so bleiben amorphe, einfach brechende Körner von der Zusammensetzung $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{R}_2\text{O}$ zurück, welche 1.5—6 pCt. Alkalichlorid resp. -bromid resp. Kaliumjodid enthalten. Wendet man 20 Theile Natriumjodid auf 1 Theil Kaolin an, so bilden sich doppelbrechende Prismen, welche von Alkohol und besonders von Wasser schnell zersetzt werden, nach dem Waschen mit Alkohol noch $\frac{23}{100}$ Jodid, also unzersetzt mindestens $\frac{1}{4}$ Molekül Natriumjodid enthalten. Alle diese Verbindungen werden wenig von Natron, stärker von heissem Wasser, leicht von verdünnten Säuren gelöst und schmelzen nicht oder schwer in hellrothgluth. — Aus Kaolin und Kaliumcarbonat (10 Th.) entsteht in analoger Weise bei Kirschrothgluth ein amorphes, wasserunlösliches Pulver nahezu von der Formel $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{R}_2\text{O}$ (Sauerstoffverhältniss gefunden: 1:0.77:0.23), dagegen bei heller Rothgluth durchsichtige Octaëder, welche das Sauerstoffverhältniss 1:1.4:0.45 aufweisen. Kaolin und Natriumcarbonat geben bei Kirschrothgluth doppelbrechende Prismen, welche durch Wasser Blättchen und einfachbrechende Körner liefern, die augenscheinlich der Formel $3\text{SiO}_2\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{Na}_2\text{O}$ entsprechen; bei heller Rothgluth treten dagegen doppelbrechende durch Wasser zersetzliche Prismen von $\text{SiO}_2\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{Na}_2\text{O}$ auf. Aus Kaolin und Kalium- resp. Natriumhydrat werden bei dunkel- bis hellrothgluth Octaëder erhalten, in denen das Sauerstoffverhältniss (s. o.) 1:1.73:0.73 resp. 1:0.85:0.65 betrug.

Gabriel.

Einwirkung von Luft, Kieselsäure und Kaolin auf die Haloïdsalze der Alkalien. Neue Darstellungsweisen von Salzsäure, Chlor und Jod von Alex. Georgeu (*Compt. rend.* 102, 1164—1167). Durch Schmelzen in Kirschrothgluth verlieren innerhalb 30 Minuten im trockenen Luftstrom die Alkalichloride und -bromide höchstens $\frac{1}{1000}$ ihres Gewichtes. Jodkalium erleidet die 6fache und Jodnatrium eine noch grössere Zersetzung; in feuchter Luft beträgt der Gewichtsverlust $\frac{3}{1000}$ bis $\frac{6}{1000}$ bei den Chloriden und Bromiden, 15—12tausendstel beim Jodkalium und 50—70tausendstel beim Jodnatrium. — Alkalichloride werden bei Kirschrothgluth durch hydratischen Kaolin viel stärker als durch calcinirte und hydratische Kieselsäure und durch Sand zerlegt; die Bromide und besonders die Jodide zerfallen noch schneller. Wenn man ein geschmolzenes Gemisch von Chlor- und Jodalkali der Einwirkung von Wasserdampf und überschüssigem Thon aussetzt, so war das Jodid zuerst zersetzt und verschwindet nach einer Stunde; ähnlich dem Alkalijodid verhält sich

Magnesiumchlorid, dagegen werden Alkalibromid, sowie Chlorcalcium nicht zuerst zerlegt; hieraus lässt sich schliessen, dass Steinsalzlager, welche durch feurige Eruption entstanden sind, frei von Alkalijodid und von Magnesiumchlorid sein werden (z. B. die Lager von Dieuze). Wird Thon, welcher 35 pCt. ¹⁾ Thonerde enthält und mit 22 pCt. ¹⁾ Kochsalz gemischt ist, $\frac{3}{4}$ Stunden im Wasserdampf auf Rothgluth erhitzt, so werden 97 pCt. des Kochsalzes in Salzsäure zerlegt. Erhitzt man 79 Theile calcinirten Thon (noch 1 pCt. Wasser enthaltend) mit 21 Theilen Kochsalz 2 Stunden im trockenen Luftstrom auf Hellrothgluth, so entstehen aus je 100 g Kochsalz 25—30 (statt 61) g Chlor. Aus Jodkalium wird durch 1 Theil Kaolin bei Dunkelrothgluth in einer Stunde alles Jod in Freiheit gesetzt. Die Alkalibromide verhalten sich ähnlich wie die Chloride.

Gabriel.

Ueber eine wenig bekannte Ursache der Corrosion von Dampfkesseln von D. Klein und A. Berg (*Compt. rend.* 102, 1170—1172). Durch Erhitzen mit Lösungen von Rohrzucker, Invertzucker oder Malz wird Eisen unter Wasserstoffentwicklung corrodirt, während Glycerin und Mannit keinen Angriff ausüben. Ferner wird Zink aber nicht Kupfer, Cadmium, Blei und Aluminium von Zuckerslösung angegriffen.

Gabriel.

Die Erhärtung der Cemente von L. C. Levoir (*Rec. trav. chim.* V, 2, 59—64). Der Verfasser, welcher in einer früheren Veröffentlichung darauf hingewiesen hat, dass die Aluminate nicht die Ursache der Erhärtung der Cemente sein können, ist durch neuere Untersuchungen zu der Ansicht gelangt, dass nach dem Brennen und Mahlen jedes Körnchen Risse bekommt, sich mit etwas Feuchtigkeit und Calciumcarbonat bedeckt und gallertartige Kieselsäure liefert, die nach einiger Zeit in den krystallinischen Zustand übergeht.

Freund.

Bemerkung über die Bestimmung des Ammoniaks im Boden von Berthelot und André (*Compt. rend.* 102, 1089—1091). Verfasser bemerken gegen Schlösing (*diese Berichte* 19, Ref. 388), dass die von ihnen untersuchten Erden nahezu ebensoviel Ammoniak enthalten haben, wie in denjenigen trockenen Erden schliesslich vorhanden war, die Schlösing mit der Luft in Berührung liess. Verfasser bleiben dabei, dass die Ammoniakbestimmung in einer Erde unmittelbar nach der Probenahme ohne vorangehende Trocknung vorzunehmen sei. — Ueber die weitere Controverse vergl. Schlösing ebend. (1217) und Berthelot und André (1357).

Gabriel.

¹⁾ Auf wasserfreien Thon bezogen.

Organische Chemie.

Ueber Malononitril, $\text{CH}_2(\text{CN})_2$, von L. Henry (*Compt. rend.* 102, 1394—1397). Wird 1 Molekül Cyanacetamid, $\text{CN} \cdot \text{CH}_2\text{CONH}_2$, vom Schmelzpunkte 118° (van't Hoff, *diese Berichte* VII, 1383, giebt 105° an), mit 1 Molekül Phosphorsäureanhydrid erhitzt, so destilliren 25 pCt. der theoretischen Menge an Malononitril, $\text{CH}_2(\text{CN})_2$, welches bei $29\text{--}30^\circ$ schmilzt, eine krystallinische, farblose Masse bildet, bei $218\text{--}219^\circ$ siedet, sich wahrscheinlich durch andauernde Erhitzung polymerisirt, geruch- und geschmacklos ist, sich leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in Wasser löst, durch concentrirte Salzsäure unter freiwilliger Erhitzung zu Ammoniak und Malonsäure und bei 150° zu Chloressigsäure, Kohlensäure und Ammoniak umgesetzt wird, und in wässriger Lösung mit Silbernitrat eine weisse Fällung giebt, deren Silbergehalt nahezu auf $\text{C}Ag_2(\text{CN})_2$ stimmt. Aus Malonamid und Phosphorsäureanhydrid wird ebenfalls, aber in geringer Ausbeute, Malononitril erhalten.

Gabriel.

Ueber eine Verbindung des Methylalkohols mit wasserfreiem Baryt von de Forcrand (*Compt. rend.* 102, 1397—1399). Verdampft man eine Lösung von wasserfreiem Baryt in Methylalkohol (welcher auch 2—3 pCt. Wasser enthalten kann) bei 135° im Wasserstoffstrome ein, so bleiben farblose, perlmutterglänzende Blättchen von $2\text{CH}_4\text{O} + \frac{3}{2}\text{BaO}$, welche analog oder identisch sind mit der Verbindung $2(\text{CH}_4\text{O})\text{BaO}$ von Dumas und Peligot (1835). Die Bildungswärme von $2\text{CH}_4\text{O} \cdot \frac{3}{2}\text{BaO}$ ist $+ 31.25$ Cal.

Gabriel.

Chloressigsäures Butyl wird nach G. Gehring (*Compt. rend.* 102, 1399—1401) erhalten, wenn man Chloressigsäure und Normalbutylalkohol mit Salzsäuregas sättigt, einige Stunden stehen lässt, dann die stets gesättigte Lösung 2 Stunden auf 100° , später kurze Zeit auf 135° erhitzt, dann in Wasser giesst und den sich abscheidenden Aether mit dünner Lauge und Quecksilber vom Jod (aus der Chloressigsäure) befreit. Der Aether ist farblos, leicht beweglich, riecht fruchtartig, schmeckt brennend, mischt sich mit Alkohol, ist kaum löslich in Wasser und hat bei 0° resp. 15° die Dichte 1.103 resp. 1.081.

Gabriel.

Ueber eine Verbindung des Phosphorwasserstoffs mit Chloralhydrat von J. de Girard (*Compt. rend.* 102, 1113—1116). 16 g Chloralhydrat werden mit 14 g Aether und 8 g Jodphosphonium vermischt, die Lösung über Schwefelsäure verdunstet und die verbleibende Krystallmasse aus Aether umkrystallisirt; es resultiren glänzende, bei $117\text{--}119^\circ$ schmelzende Prismen, welche, längere Zeit auf

Schmelztemperatur erhalten, Wasser abgeben, in Dichloralosphin (vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 417) vom Schmelzpunkt 142° übergehen und die Formel $[(\text{CCl}_3\text{CHOH})_2\text{PH}]_2 + \text{H}_2\text{O}$ aufweisen, also ein Hydrat des Dichloralosphins darstellen. Durch Lösen in Essigsäureanhydrid (20 g) entsteht aus dem Hydrat (18 g) die Acetylverbindung, $(\text{CCl}_3\text{CHOCOC}_2\text{H}_5)_2\text{PH} + \text{H}_2\text{O}$ als eine krystallinische, etwas weiche Masse, welche sich in heissem Wasser, Alkohol und Aether löst und bei $72-130^{\circ}$ (also unter Zersetzung) schmilzt. Kocht man 20 g Dichloralosphin mit 8 g Propionsäureanhydrid, so entsteht die Verbindung $(\text{CCl}_3\text{CHOH})(\text{CCl}_3\text{CHOCOC}_2\text{H}_5)\text{PH}$, welche der Acetylverbindung ähnlich ist und bei $88-150^{\circ}$ (also unter Zersetzung) schmilzt.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Cyanbromid auf Aethylalkohol von E. Mulder (*Rec. trav. chim.* V, 2, 65-83). Im Anschluss an frühere Arbeiten (*diese Berichte* XVIII, Ref. 540) hat der Verfasser die Einwirkung des Bromcyans auf Aethylalkohol einer eingehenden Untersuchung unterzogen; beim Oeffnen der Röhren, in welchen die Digestion beider Substanzen vorgenommen wird, entweicht Kohlensäure in grosser Menge, auch lassen sich Bromammonium und Urethan im Reactionsproducte stets nachweisen. Filtrirt man den Rohrinhalt nach dem Erhitzen, so hinterbleibt, wenn der Rückstand des zur Trockne verdampften Filtrates mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur behandelt wird, eine krystallisirte Substanz. Dieselbe wird durch heisses Wasser zerlegt; aus der Lösung lässt sich ein krystallisirter Körper von der Formel $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}_2\text{O}_4$ gewinnen, dessen Schmelzpunkt bei etwa $121-122^{\circ}$ liegt, während eine andere krystallisirte Verbindung zurückbleibt, die in Wasser unlöslich, in kochendem Alkohol wenig löslich ist, und welcher die Formel $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ zukommt. Kohlensäureäthyläther ist unter den Producten der Reaction nicht aufgefunden worden.

Freund.

Ueber die Chloressigsulfonsäure und einige andere halogensubstituirte Sulfonsäuren von Rudolf Andreasch (*Monatsh. f. Chem.* 7, 158-175). 25 g Chloressigsäure werden mit etwas mehr als der theoretischen Menge Chlorsulfonsäure (Sulfurylchlorid) auf dem Wasserbade bis zur Salzsäureentwicklung und dann bis zum Aufhören der Salzsäureabgabe auf $140-150^{\circ}$ erhitzt, darnach in Wasser gegossen, die Salzsäure verjagt, der rückständige Syrup verdünnt und mit Baryumcarbonat abgesättigt und das heisse Filtrat eingeengt; beim Erkalten scheidet sich ein blendend weisses Pulver (oder Krusten) von chloressigsulfonsaurem Baryum, $\text{CHCl}(\text{SO}_3)(\text{CO}_2)\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, ab, welches erst bei $250-260^{\circ}$ unter beginnender Zersetzung sein Krystallwasser abgibt und sich nicht in Alkohol, ziemlich leicht in heissem Wasser löst; die daraus abgeschiedene freie Säure ist ein Syrup, der

im Vacuum zu einer nadligen Krystallmasse erstarrt. Das Kaliumsalz (vergl. Ruthke, *Ann.* 161, 166), $C_2HClK_2SO_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in grossen, rhombischen oder monoklinen Krystallen; $C_2HCl(NH_4)_2SO_5$ bildet harte, sehr lösliche Nadeln und $C_2HClAg_2SO_5 + \frac{1}{2}H_2O$ prismatische Kryställchen. Die Chloressigsulfonsäure tritt ferner und zwar neben Carbamidessigsulfonsäure (*diese Berichte* XIII, 1423) auf bei der Oxydation von Sulphydantoïn mittelst Kaliumchlorat und Salzsäure; wahrscheinlich entsteht dabei intermediär Chlorsulphydantoïn. — Die Ueberführung der Chloressigsulfonsäure in die entsprechende Amidosulfonsäure durch alkoholisches oder wässriges Ammoniak gelang nicht. — Dibrommethansulfonsaures Baryum, $(CHBr_2SO_3)_2Ba$, wurde in dünnen, fettglänzenden, leicht löslichen Blättchen (neben Kohlensäure) erhalten, als man essigsulfonsauren Baryt mit 1 Molekül Brom und etwas Wasser auf $120-130^\circ$ einige Stunden erhitzte, dann mit Schwefelsäure versetzte, eindampfte, die im Vacuum concentrirte Lösung mit Baryt neutralisirte und das aus dem Filtrat zunächst sich abscheidende essigsulfonsaure Baryum entfernte. Dagegen geht β -propionsulfonsaures Baryum (*diese Berichte* XIX, Ref. 15) mit Brom bei $120-130^\circ$ in das saure Salz, $(C_3H_5SO_3)_2Ba + 3H_2O$ (flache, zu Drusen vereinte Prismen), über. Chlorbrommethansulfonsaures Baryum, $(CHClBrSO_3)_2Ba$, feine, dünne Tafeln, wurde (neben Kohlensäure) beobachtet, als man chloressigsulfonsaures Baryum mit circa 1 Mol. Brom analog wie bei den vorhergehenden Versuchen behandelte. — In der Mutterlauge von der eingangs erwähnten Darstellung des chloressigsulfonsauren Baryums wurden Blättchen von chloressigsäurem Baryum $(C_2H_2ClO_2)_2Ba + H_2O$ (nicht $2H_2O$, wie in Folge eines Druckfehlers in *Ann.* 102, 10 [Hoffmann] steht) und als leichter löslicher Antheil chlormethandisulfonsaures Baryum, $CHCl(SO_3)_2Ba + 4H_2O$, in seidenglänzenden, kugligen Nadelaggregaten gewonnen; das letztere Salz wird durch Natriumamalgam und Salzsäure zu methandisulfonsaurem Baryum reducirt und liefert die freie Chlormethandisulfosäure als einen Syrup, der im Vacuum zu hygroskopischen Krystallen erstarrt und mit Silbercarbonat das Silbersalz $CHCl(SO_3)_2Ag_2$, in blumenkohlartigen, aus feinen Nadeln bestehenden Aggregaten giebt. Gabriel.

Ueber directe Chlorirung des Methylbenzoyls (Acetophenons) von H. Gautier (*Compt. rend.* 102, 1248—1250). Als Verfasser Chlor auf Acetophenondampf im Sonnenlicht wirken liess, konnte er aus dem Reactionsproduct eine zwischen $240-250^\circ$ übergehende Fraction erhalten, welche einmal den der Formel $C_6H_5 \cdot COCHCl_2$ entsprechenden Chlorgehalt zeigte (vergl. Dyckerhoff, *diese Berichte* X, 531). Diese Fraction ist indess, wie eine weitere Fractionirung erkennen liess, nicht einheitlich, sondern ein Gemisch

von 1—3fach (im Methyl) chlorirtem Acetophenon. Benzoylchlorid (vergl. 1 c.) war im Reactionsproduct nicht nachzuweisen. Gabriel.

Wirkung des Wasserstoffsperoxydes auf Benzoësäure bei Gegenwart von Schwefelsäure von Hanriot (*Compt. rend.* 102, 1250—1251). Wird Benzoësäure in 5 oder 10 Theilen Schwefelsäure gelöst und mit 3 Theilen Wasserstoffsperoxyd (in Schwefelsäure) allmählich versetzt, so erhält man neben unveränderter Säure Salicylsäure und geringe Mengen einer andern (Di- oder Trioxybenzoë-?) Säure; bei 200° entsteht Phenol. Aus Zimmtsäure wurde in analoger Weise Benzoësäure erhalten. Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Anilin auf Orcin von A. Zega und K. Buch (*Journ. pr. Chem.* 83, 538—548). Orcin geht, analog dem Resorcin und Hydrochinon, beim Erhitzen mit Anilin und Chlorcalcium auf 260—270° der Hauptmenge nach (50 pCt. Ausbeute) in Phenyl-*m*-oxytolylamin über. Wird eine Mischung von Chlorzink und Chlorcalcium (1:3) angewendet, so entsteht vorwiegend (30 pCt.) Diphenyl-*m*-toluylendiamin, daneben etwas Oxyamin. Oberhalb 220° treten viel harzige Nebenproducte auf. Phenyl-*m*-oxytolylamin, $C_{13}H_{13}ON$, krystallisirt aus Benzol-Petroleumäther in kleinen, aus einer Mischung von Weingeist und Essigsäure in grossen, dicken Nadeln; es schmilzt bei 79° und destillirt gegen 345° unzersetzt; es löst sich wenig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und in Kali- und Natronlauge. Das Chlorhydrat, aus der Benzollösung durch Chlorwasserstoff gefällt, bildet ein weisses, krystallinisches, mit Wasser schnell zerfallendes Pulver. Das Oxyamin geht, im Wasserstoffstrom über schwach roth glühenden Zinkstaub destillirt, in Phenyl-*m*-toluylamin über. — Diphenyl-*m*-toluylendiamin, $C_{19}H_{18}N_2$, durch successives Ausziehen mit warmer Salzsäure, warmer Natronlauge und kaltem Eisessig von Nebenproducten befreit, krystallisirt in undeutlichen Nadeln, Schmelzpunkt 105°. in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig nur in der Wärme erheblich löslich. Eine Spur eines Nitrats oder Nitrits färbt die farblose concentrirte schwefelsaure Lösung blauviolett. Die krystallinische Diacetylverbindung schmilzt bei 160°; die krystallinische Dibenzoylverbindung bei 190—191°; die in gelben Nadeln krystallisirende Dinitrosoverbindung gegen 170°; die Dimethylverbindung krystallisirt aus warmem Eisessig in farblosen Plättchen, Schmelzpunkt 124°. Schotten.

Ueber die Algensäure und ihre Verbindungen von E. C. C. Stanford (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 1886, 218). Für die Algensäure, deren Darstellung in diesen Berichten XVI, Ref. 1686, mitgetheilt worden ist, berechnet sich aus Analysen die Formel $C_{76}H_{50}N_2O_{22}$.

Mit Natrium, Kalium, Lithium, Ammonium und Magnesium bildet sie lösliche Salze von der Zusammensetzung $C_{76}H_{77}R_3N_2O_{22}$. Obwohl diese Formel im Vergleich mit der Formel der freien Säure einen Ueberschuss von Metall aufweist, zeigen die Lösungen doch eine saure Reaction. Das Natriumsalz trocknet zu dünnen, biegsamen, elastischen Platten ein, welche durch eine saure Lösung oder ein Kalksalz eine glänzende harte Glasur erhalten. Durch Doppelzersetzung erhält man aus den löslichen Salzen die Salze der Erden und Schwermetalle, für welche die nicht minder auffallende Zusammensetzung $C_{76}H_{77}R_3N_2O_{11}$ angegeben wird. Ein grosser Theil derselben ist löslich in Ammoniak und diese Lösungen bilden nach dem Eintrocknen glänzende, wasser-dichte Häute und firnissartige Ueberzüge. Eine alkalische Lösung von Schellack vereinigt sich mit algensauren Alkalien. Algensaures Ammon, welches den dritten Theil seines Gewichtes an Schellack aufgenommen hat, bildet eine lichtbraune Lösung, die zu einer zähen, in Wasser löslichen Haut eintrocknet. Wird dieselbe durch ein Bad von verdünnter Salzsäure gezogen, so wird sie unlöslich und bildet biegsame Platten von beträchtlicher Zähigkeit, die mancher Anwendung fähig sind.

Schertel.

Zur Kenntniss des Dehydromorphins (Oxydimorphins) von Jul. Donath (*Journ. pr. Chem.* 33, 559—562). Das zuletzt von Hesse, *diese Berichte* XVII, Ref. 76, untersuchte Dehydromorphin, $C_{17}H_{17}O_3N$, nach der Methode von Polstorff, *diese Berichte* XIII. 86, mit 63 pCt. Ausbeute dargestellt, wird beim Erhitzen mit wenig Schwefelsäure (2 Vol. Säure auf 1 Vol. Wasser) schön blaugrün, beim Verdünnen mit Wasser rosenroth, dann auf Zusatz von Salpetersäure, salpetriger Säure oder Natriumhypochlorid tief violett. Die Reactionen mit Eisenchlorid, Salpetersäure, Fröhde's Reagens, Jodsäure theilt das Dehydromorphin mit dem Morphin. Auch die Lösung des salzsauren Dehydromorphins dissociirt sich nach einiger Zeit unter Abscheidung eines weissen Krystallpulvers. Die spezifische Drehung des wasserfreien Chlorhydrats, $C_{17}H_{17}O_3N \cdot HCl$, bei 24° beträgt -103.13° . Das Dehydromorphin wird weder von Natriumamalgam, noch von Zink oder Zinn und Salzsäure zu Morphin reducirt; scheint jedoch bei dieser Behandlung eine Veränderung zu erleiden.

Schotten.

Zwei Morphinreactionen von J. Donath (*Journ. pr. Chem.* 33, 563—564). Verreibt man etwa 1 mg Morphin mit 8 Tropfen Schwefelsäure und einem Körnchen Kaliumarseniat und erhitzt, so wird die Probe zunächst blaviolett, dann bei weiterem Erhitzen dunkel braunroth; bei vorsichtigem Zusatz von Wasser erst röthlich, dann grün. Schüttelt man diese Lösung mit Chloroform oder mit Aether, so färben sich die letzteren violett resp. rothviolett. (Ergänzung der Tatter-

sall'schen Reaction). Dehydromorphin wird beim Verreiben mit Schwefelsäure und Kaliumarseniat schmutzig grün, beim Erwärmen braun und auf Wasserzusatz intensiv grün; doch giebt diese Lösung an Chloroform keinen Farbstoff ab. Eine Variation der Vitali'schen Reaction (*diese Berichte* XIV, 1583) ist die folgende: Morphin, mit 8 Tropfen Schwefelsäure verrieben, wird auf Zusatz eines Tropfens einer Lösung von 1 Theil Kaliumchlorat auf 50 Theilen Schwefelsäure in der Kälte schön grasgrün, welche Farbe sich lange hält, während sich am Rande der Flüssigkeit eine schwach rosenrothe Färbung zeigt. Dehydromorphin wird unter denselben Umständen braungrün.

Schotten.

Ueber die Oxydation der Oele von Ach. Livaché (*Compt. rend.* 102, 1167—1170). Bei Fortsetzung seiner Versuche, die günstigsten Bedingungen für das Eintrocknen der Oele zu ermitteln (vergl. *diese Berichte* XVI, 569; XVII, 11), hat Verfasser schliesslich die besten Resultate erlangt, wenn er das Oel mit fein vertheiltem Blei und Mangannitrat schüttelt, dann decantirt und schliesslich mit Bleioxyd schüttelt; eine dünne Schicht derartig behandelten Leinöls wurde z. B. in nicht ganz 4 Stunden fest. Verfasser hat nunmehr verschiedene eintrocknende und nicht eintrocknende Oele in ähnlicher Weise behandelt und folgende Beobachtungen gemacht: Der aufgenommene Sauerstoff, welcher die eintrocknenden Oele erstarren, und die nicht eintrocknenden ranzig werden lässt, verwandelt dabei die unlöslichen Säuren theilweise in lösliche; und diese Zersetzung wächst im Laufe der Zeit, wobei die complexen in einfachere Säuren zerfallen; nach 2 jährigem Stehen zeigen die nicht trocknenden Oele merklich dasselbe Aussehen und dieselbe Zusammensetzung, wie sie einige eintrocknende Oele, nachdem sie fest geworden, nach einem Jahre aufweisen. Verfasser hofft diese Umwandlung der nicht eintrocknenden Oele beschleunigen zu können.

Gabriel.

Ueber Pilocarpin von E. Hardy und G. Calmels (*Compt. rend.* 102, 1116—1119). Verfasser haben folgende Verbindungen des Pilocarpins, $C_{11}H_{16}N_2O_2$, analysirt: $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot HNO_3$, Prismen und Blättchen; $(C_{11}H_{16}N_2O_2)_2PtCl_4$ schwerlösliches, gelbes Krystallpulver; $(C_{11}H_{16}N_2O_2)_2H_2PtCl_6$, Blättchen und grade, vielseitige Prismen; $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot AuCl_3$ und $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot 2AuCl_3$, ferner $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ und $C_{11}H_{16}N_2O_2HCl \cdot 2AuCl_3$ in Nadelchen. Die Base selber ist eine zähe, sehr leicht in Wasser und Alkohol lösliche Masse; sie verbindet sich mit Kali, Natron und Baryt zu gummiartigen, leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol löslichen Salzen der Pilocarpinsäure, $C_{11}H_{18}N_2O_3$; die Verbindung $(C_{11}H_{17}N_2O_3)_2Cu$ ist eine schwerlösliche, grüne, das Salz, $C_{11}H_{17}N_2O_3Ag$, eine käsige Fällung; aus der freien Base und wenig Silbernitrat erhält man beim Ein-

engen Oeltropfen, welche radialfaserig erstarren zu $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot AgNO_3$; mit überschüssigem Silbernitrat $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot 2 AgNO_3$. Verfasser gaben

dem Pilocarpin die Constitutionsformel

$$\begin{array}{c} (C_5H_4N)_3 \text{---} C(CH_3) \text{---} N(CH_3)_3 \\ | \\ COO \end{array}$$

und wollen die Beweise hierfür, sowie die Synthese später publiciren. — Pilocarpidin, $(C_5H_4N)_3 \text{---} C(CH_3)(COOH) \cdot N(CH_3)_2 = C_{10}H_{14}N_2O_2$, entsteht, wenn man Pilocarpin mit rauchender Salz- oder Salpetersäure behandelt (daneben wurde entgegen Chastaing, niemals Parodi's Jaborandin, $C_{10}H_{12}N_2O_3$, beobachtet); Pilocarpidin bildet sich aus Pilocarpin, ferner, wenn man letzteres mit verdünnter Salzsäure oder 48 Stunden mit Wasser kocht¹⁾ oder für sich auf 120° 24 Stunden erhitzt, oder wenn man die Barytverbindung (s. o.) 12 Stunden kocht oder höchstens $\frac{1}{2}$ Stunde auf 150° erhitzt; die Metallsalze sind denen des Pilocarpins ähnlich, das Silbersalz, $C_{10}H_{13}N_2O_3 Ag$, bildet concentrische Nadeln, das Chlorhydrat, $C_{10}H_{17}N_2O_3 Cl$, Schuppen; $C_{10}H_{14}N_2O_2 \cdot AuCl_3 \cdot HCl + H_2O$ stellt rechtwinklige Prismen resp. Nadeln, $C_{10}H_{14}N_2O_2 \cdot AuCl_3$, gelbe, bei $144\text{--}145^\circ$ schmelzende Blättchen dar; $(C_{10}H_{14}N_2O_2)_2 H_2 Pt Cl_6$ krystallisirt mit $2H_2O$ in leichten, gelben Blättchen und mit $1H_2O$ in feurig rothen kleinen Prismen.

Gabriel.

Ueber Jaborin von Hardy und Calmels (*Compt. rend.* 102, 1251—1254). Wird Pilocarpin bei 50° getrocknet und dann schnell über 140° erhitzt, so entweicht bei 150° Trimethylamin; der $\frac{1}{2}$ Stunde auf 175° erhitzte Rückstand giebt beim Behandeln mit Wasser und Barytlösung und Ausschütteln mit Aether an letzteren Jaborin (Harnack und Meyer) ab, während die Barytlösung Pilocarpidin und Jaborinsäure enthält. Das Jaborin, eine braune, zu einem Firniß eintrocknende, wasserunlösliche Masse liefert beim Kochen mit starker Kalilauge oder Salzsäure Pilocarpidin, giebt die Salze $(C_{22}H_{32}N_4O_4)_2 Pt Cl_4$ (schmutzig weiss, gelatinös), $C_{22}H_{32}N_4O_4 Pt Cl_4$ (gelblich), $C_{22}H_{32}N_4O_4 (AuCl_3)_2$ und $(C_{22}H_{32}N_4O_4)_2 H_2 Pt Cl_6$. Jaborinsäure bildet gummiartige, alkohol- und wasserlösliche Alkalisalze, ihr Silbersalz, $C_{19}H_{24}N_3O_5 Ag$ ist ein braunes Pulver, $C_{19}H_{24}N_3O_5 Ag + AgNO_3$, ein käsiger Niederschlag; sie wird durch kochende Salzsäure oder Alkali in Pilocarpidin und β -Pyridin- α -milchsäure gespalten und bildet die Salze $(C_{19}H_{25}N_3O_5)_2 Pt Cl_4$, eine zähe Masse, $(C_{19}H_{25}N_3O_5)_2 Pt Cl_4 + 2[C_{19}H_{25}N_3O_5 \cdot PtCl_4]$, gelbes Pulver, $C_{19}H_{25}N_3O_5 \cdot 2 AuCl_3$ und $(C_{19}H_{25}N_3O_5)_2 H_2 Pt Cl_6$. Bezüglich der Constitutionsformeln der Verbindungen vergl. d. Orig.

Gabriel.

¹⁾ Dabei tritt partielle Spaltung in Trimethylamin und β -Pyridin- α -milchsäure ein.

Ueber die Anwesenheit des Cholesterins in einigen neuen, vegetabilischen Fetten von Ed. Heckel und Fr. Schlagdenhauffen (*Compt. rend.* 102, 1317—1319). Verfasser haben aus den Samenölen von Chaulmoogra (*Gynorardia odorata* Roxb.), *Bonduc Giulandina Bonducella* Flem- et *Caesalpinia Bonducella* Roxb.) und *Jéquirity* (*Abrus precatorius* Lam.), ferner aus dem Fett- und Wachs-gemisch aus Blättern von *Erythroxylum hypericifolium* Lam. Cholesterin (Schmp. 134—138°) isolirt; es lässt sich nachweisen durch eine Mischung von Schwefelsäure und Chloroform mit etwas Eisenchlorid, welche Rothfärbung hervorruft.

Gabriel.

Untersuchungen über die Zusammensetzung des Carotins, seine chemische Natur und Formel von A. Arnaud (*Compt. rend.* 102, 1119—1122). Carotin, welches zu ca. 3 g aus 10 kg dicker Carotten auf dem früheren Wege (*diese Berichte* XVIII, Ref. 339) gewonnen war, oxydirt sich an der Luft und zwar besonders stark in Lösung. Durch 72stündiges Erhitzen auf 70° geht es unter Sauerstoffaufnahme in eine ziegelrothe Masse über, welche sehr leicht in Alkohol, sehr wenig in Schwefelkohlenstoff löslich ist, nicht krystallisirt, bei 125° schmilzt und 70.20—69.9 pCt. Kohlenstoff und 8.60—8.55 pCt. Wasserstoff zeigte. Frisch bereitetes Carotin ist sauerstofffrei; in trockenem Benzol gelöst und mit wenig Jod versetzt, liefert es tiefgrüne, kupferglänzende Krystalle von der Formel $C_{26}H_{38}J_2$, besitzt also die Zusammensetzung $C_{26}H_{38}$, wird Caroten genannt, krystallisirt in rhombischen, metallglänzenden Prismen, welche im reflectirtem Lichte blau, im durchfallenden orangeroth erscheinen, leicht Sauerstoff und Halogene aufnimmt, sich über 300° im Vacuum unter Bildung einer farblosen, zähen Flüssigkeit zersetzt und von Schwefelsäure unter Blaufärbung gelöst wird. Husemann's Carotin ist oxydirtes Caroten (vergl. auch folg. Ref.).

Gabriel.

Ueber die Anwesenheit des Cholesterins in der Carotte; Untersuchungen über diesen unmittelbaren Bestandtheil von A. Arnaud (*Compt. rend.* 102, 1319—1322; vergl. vorangeh. Referat). Husemann's Hydrocarotin (*Ann. Chem. Pharm.* 107) ist nach des Verfassers Versuchen ein mit etwas Caroten verunreinigtes pflanzliches Cholesterin $C_{26}H_{44}O$. Letzteres schmilzt in reinem Zustande bei 136.5°, löst sich bei 17° in 100 ccm Alkohol zu 0.41 g (thierisches Cholesterin schmilzt bei 145° und löst sich in 100 ccm Alkohol bei 17° zu 0.71 g) ist nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol, sehr leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Ligroin und in Oelen löslich, scheidet sich aus Alkohol in wasserhaltigen (1 H₂O) Blättern, aus den übrigen Lösungsmitteln in wasserfreien Nadeln aus, wird von verdünnten Säuren und heissen Laugen

nicht zersetzt, dreht links (in Chloroformlösung ist $[\alpha]_d = -35^\circ$), wird beim Schmelzen wasserfrei und ist identisch mit Hesse's Phytosterin (*Liebig's Ann.* 211).

Gabriel.

Ueber Piliganin, das Alkaloïd einer brasilianischen Lycopodiacee von Adrian (*Compt. rend.* 102, 1322—1323). Das eingedampfte, wässrige Extract aus Piligan, einer Lycopodiacee (wahrscheinlich *L. Saussurus*) wird mit Alkohol ausgezogen, die Lösung mit Bleiacetat versetzt, filtrirt, das Filtrat mit Kalk vom Bleiüberschuss befreit, mit Weinsäure schwach übersättigt, filtrirt eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit Soda versetzt und mit Chloroform geschüttelt. Letzteres hinterlässt beim Verdunsten Piliganin als weiche, hellgelbe, dem Pelletierin ähnlich riechende, alkalisch reagirende Masse; das Chlorhydrat bildet mikroskopische Nadeln. Die Base wirkt als Brechpurgirmittel und ist sehr giftig.

Gabriel.

Zur Kenntniss der Sojabohne von J. Stingl und Th. Morawski (*Monatsh. f. Chem.* 7, 176—190). Verfasser ziehen aus ihren Versuchen folgende Schlüsse: Die Sojabohne enthält ein sehr wirksames, diastatisches Ferment, durch welches sie in Bezug auf reducirende Kraft jede bekannte Rohfrucht übertrifft. Dies Ferment verwandelt, auch wenn die Sojabohne nur in kleiner Menge angewandt wird, etwa $\frac{2}{3}$ des umgewandelten Stärkemehls in Zucker und etwa $\frac{1}{3}$ in Dextrin, ist in dieser Beziehung dem Ferment der Gerstenrohrfrucht ähnlich und unterscheidet sich, wie dies vom Enzym des Gerstenmalzes, welches letzteres um so weniger Zucker bildet, je kleiner die Malzmenge im Vergleiche zur Stärkemenge ist, auf welche dasselbe einwirken soll. Die Sojabohnen enthalten nur sehr wenig Dextrin; die für Dextrin gehaltenen Extractivstoffe (Meissl und Böcker, *diese Berichte* XVI, 1888; vergl. auch Levallois, ebendas. XIII, 1484) sind ein Gemenge verschiedener Zuckerarten (vermuthlich theilweise Rohrzucker und Maltose), welche zu etwa 12 pCt. vorhanden und durch leichte Vergärbbarkeit ausgezeichnet sind. Das Vorhandensein des kräftigen, diastatischen Fermentes erklärt den geringen Gehalt der Sojabohnen an Dextrin. — Auch die Lupine enthält geringe Mengen Stärkemehlkörnchen, und diese sind in Form und Grösse denen der Sojabohnen ähnlich; doch ist die Gegenwart eines verzuckernden Enzyms in der Lupine nicht mit Sicherheit anzunehmen.

Gabriel.

Ueber die Aufnahme von Bicarbonaten, Calcium- und Kaliumbicarbonat durch die Wurzeln der Runkelrüben im ersten Vegetationsjahr und über die Ueberführung dieser Salze in organische Säuren, welche an Kali und Kalk gebunden sich in

Berichte d. D. chem. Gesellschaft, Jahrg. XIX.

[36]

den verschiedenen Theilen der Runkelrübenpflanzen vorfinden von H. Leplay (*Compt. rend.* 102, 1254—1257). Verfasser stützt die in der Ueberschrift ausgesprochene Behauptung auf neue Versuche (vergl. diese *Berichte* XIV, 3095).
Gabriel.

Untersuchungen über die pflanzliche Entwicklung der Zuckerrübe von Aimé Girard (*Compt. rend.* 102, 1324—1327). Um über Bildung und Aufspeicherung des Zuckers in der Runkelrübe Aufschluss zu erhalten, hat Verfasser Rübenpflanzen in 4 getrennten Theilen, nämlich Blätter, Stiele, Stämme und Rübe nebst Wurzelchen untersucht. Die Pflanzen wurden in verschiedenen Entwicklungsstadien (in Intervallen von 12 Tagen) zur Untersuchung genommen. Verfasser beschreibt die Vorrichtungen beim Anbau und bei der Ernte, welche es gestatteten, die Pflanzen möglichst vollständig aus dem Boden zu isoliren. Die Resultate sollen später mitgetheilt werden.
Gabriel.

Physiologische Chemie.

Ueber einige die Phosphate des Harns betreffende Verhältnisse von Adolf Ott (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 10, 1—10). Bekanntlich beruht die saure Reaction des normalen Harns auf der Anwesenheit von saurem Phosphat. Die Titrirung der Acidität geschieht zweckmässig nach Huppert so, dass man den Harn mit Natronlauge ($\frac{1}{4}$ normal) übersättigt, den jetzt nur als basisches Phosphat in Lösung befindlichen Rest Phosphorsäure mit Chlorbaryum ausfällt und das Filtrat mit Salzsäure bis zu neutraler Reaction zurücktitrirt. Man erfährt so diejenige Menge Natron, welche erforderlich war, um das vorhandene saure und neutrale Phosphat in basisches überzuführen, und kennt man die Menge der gesammten Phosphorsäure, so lässt sich die Menge der im sauren und im neutralen Phosphat enthaltenen Phosphorsäure berechnen. Bezeichnet s die Menge der im sauren Phosphat enthaltenen P_2O_5 in mg, n die Zahl der zum Neutralisiren gebrauchten cem $\frac{1}{4}$ Normalnatronlauge und g die gesammte P_2O_5 in mg, so ist $s = 17.75n - g$. Verfasser führte diese Bestimmungen getrennt am Nachmittagsharn

(2—10 Uhr), Nachtharn (10—8) und Vormittagsharn (8—2 Uhr) aus; zu Beginn jedes Abschnittes wurden die Mahlzeiten genommen. Er fand im Mittel:

	Gramm P ₂ O ₅			Quotient $\frac{II}{I}$
	I. im sauren Phosphat	II. im neutralen Phosphat	Summe	
Nachmittag . .	0.5917	0.5384	1.1301	0.91
Nacht	0.6899	0.3876	1.0775	0.56
Vormittag . . .	0.3178	0.1844	0.5021	0.58
In 24 Stunden	1.5994	1.1104	2.7097	0.69

Die einzelnen Bestimmungen zeigten grosse Schwankungen. Einmal enthielt der Vormittagsharn kein neutrales Phosphat und einmal der Nachmittagsharn nur sehr wenig davon. Nach einer aussergewöhnlich reichlichen Abendmahlzeit stieg dagegen der Quotient $\frac{II}{I}$ im Nachtharn auf 22.26 und betrug am folgenden Vormittag noch 19.23. — Verfasser bespricht ferner den Einfluss der Salze des Harns auf die Löslichkeit von saurem und neutralem Kalkphosphat und das unter Umständen zu beobachtende Ausfallen des letzteren in der Siedehitze.

Hertter.

Ueber die Grösse des Hämoglobinmoleküls von O. Zinoffsky (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 10, 16—34). Verfasser machte mit Unterstützung von G. Bunge Analysen von Hämoglobin aus defibrinirtem Pferdeblut, mit hauptsächlichlicher Rücksicht auf das Verhältniss von Eisen und Schwefel in demselben. Das Präparat I wurde nach einer Modification der Hoppe-Seyler'schen Methode dargestellt. Der aus dem abgekühlten Blut (10 L) sich absetzende Blutkörperchenbrei wird mit dem 8fachen Volum 2procentiger Chlornatriumlösung ausgewaschen, in 3 Volum Wasser von 35° unter Zusatz von 16 cem $\frac{1}{10}$ Normalammoniak gelöst (nach A. Schmidt), die neutralisirte Lösung rasch auf 0° abgekühlt, mit $\frac{1}{4}$ Volum absolutem Alkohol versetzt und in eine Kältemischung eingebracht, das auskrystallisirte Hämoglobin in Wasser von 35° wieder gelöst und in der Kälte zweimal umkrystallisirt. Präparat II wurde nach Hoppe-Seyler dargestellt, doch wurde der Blutkörperchenbrei nicht mit Chlornatriumlösung gewaschen. Dieses Präparat war fast ganz frei von verunreinigenden Aschenbestandtheilen; Präparat I enthielt deutliche Spuren von Chlor, Spuren von Kalk und Magnesia, 0.0235 pCt.

(36*)

P_2O_5 . Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff geschah durch Verbrennung im Sauerstoffstrom, die des Stickstoffs nach Will-Varrentrapp, die des Eisens sowohl gewichtsanalytisch (G. Bunge), als auch volumetrisch (Verfasser), die des Schwefels durch Schmelzen mit Aetzkali und Salpeter und Wägung als Baryumsulfat. Es wurden folgende Werthe erhalten, welche unter sich genügend übereinstimmen, nicht aber mit den Zahlen der Autoren:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Schwefel	Eisen
Präparat I				0.3909 pCt.	0.334 pCt.
Präparat II	51.15 pCt.	6.76 pCt.	17.94 pCt.	0.3890	0.336

Aus den für Schwefel und Eisen gefundenen Mittelzahlen (0.3909 resp. 0.335) berechnen sich 2.03 Atome Schwefel auf 1 Atom Eisen. Zinoffsky giebt daher dem Hämoglobin die Formel $C_{712}H_{1130}N_{214}S_2FeO_{245}$.

Herter.

Ueber Activirung von Sauerstoff durch Wasserstoff im Entstehungsmomente von F. Hoppe-Seyler (*Zeitschr. für physiol. Chem.* 10, 35—39). Verfasser hält gegenüber Aeusserungen von W. Pfeffer¹⁾ die von ihm (*diese Berichte* XVI, 117, 1917) nachgewiesene Activirung von Sauerstoff durch nascirenden Wasserstoff und die darauf begründete Erklärung der durch Organismen bewirkten Oxydationsprocesse aufrecht²⁾.

Herter.

Ueber Mucin aus der Sehne des Rindes von W. F. Loebisch (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 10, 40—79). Verfasser, welcher sich bereits in einer vorläufigen Mittheilung³⁾ für die bezweifelte chemische Individualität des Mucins aussprach, zählt ausführlich die Gründe auf (vergl. Hammarsten, *diese Berichte* XIX, 405), dasselbe für einen glycosid-ähnlichen Körper zu halten. Loebisch verarbeitete Achillessehnen vom Rinde; dieselben wurden fein geschnitten, 12—24 Stunden lang in kühlem Wasser stehen gelassen, und dann ausgepresst. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens wurden sie mit dem doppelten Gewicht halbgesättigten Kalkwassers 48 Stunden lang extrahirt. Kürzere Einwirkung giebt keine vollständige Extraction, nach längerer Einwirkung erfolgt zwar die Ausfällung durch Essigsäure langsamer, die Ausbeute wird aber dadurch nicht verringert, auch nicht wenn sie bei höherer Temperatur

¹⁾ *Untersuchungen aus dem botanischen Institute in Tübingen* 1, 636.

²⁾ Vergl. Hoppe-Seyler, *Ueber die Entwicklung der physiologischen Chemie und ihre Bedeutung für die Medicin*, Rede, Strassburg 1884, p. 18.

³⁾ Naturwiss.-med. Verein zu Innsbruck 5. März 1884.

geschieht. Selbst 15 tägige Einwirkung von Kalilauge 1 pCt. veränderte das Mucin nur theilweise. Das Sehnenmucin ist also sehr resistent gegen Alkalien, wie nach Giacosa¹⁾ das Mucin aus der Eihülle des Frosches, während das Schneckenmucin nach Hammarsten (l. c.) ziemlich empfindlich dagegen gefunden wurde. Auch gegen Säuren zeigte sich das Sehnenmucin sehr resistent (Rollett²⁾) Essigsäure 5—20 pCt., welche sehr geringe Mengen Sehnenmucin löst, verändert dasselbe nicht, während die 50 procentige Säure theilweise verändernd wirkt. 5 procentige Chlorwasserstoffsäure ist ohne Einwirkung, 20 procentige löst unter Veränderung, denn beim Neutralisiren trübt sich die Lösung und durch Chlornatrium wird sie flockig gefällt. Reines Sehnenmucin kann bei 110° getrocknet werden, mit Aether-Alkohol am Rückflusskühler wochenlang digerirt, unter Alkohol lange aufbewahrt, stundenlang in Wasser gekocht werden, ohne dass es seine Löslichkeit in Kalkwasser oder in Natriumcarbonat 0.5 pCt. einbüsst; die Lösung geschieht nur langsamer nach dieser Behandlung. Es wird dagegen unlöslich, wenn es mit der zur Neutralisation erforderlichen Menge Kaliumhydrat abgedampft — auf 110° erhitzt oder mit verdünnter Essigsäure auf dem Wasserbad erwärmt wird. Gegen Neutralsalze verhält sich das Sehnenmucin im allgemeinen wie die von Eichwald, Landwehr, Hammarsten beschriebenen Mucine; die Acetate der Alkalien und der alkalischen Erden wirken auf dasselbe übrigens viel stärker lösend als die Chloride. — Das Mucin reagirt sauer. Nach den Bestimmungen von Loebisch, welcher Lakmus als Indicator benutzte, bindet dasselbe 4.8 pCt. Kalium. Für Ammonium, welches vom Mucin (ebenso wie von den Eiweisskörpern nach Danilewsky³⁾) so locker gebunden wird, dass es beim Trocknen vollständig entweicht, wurden 2.5 pCt. gefunden. Verfasser machte quantitative Analysen des Mucins, welches entweder mit Essigsäure 5 pCt. oder mit Salsäure 0.2 pCt. gefällt, mit Säure und Wasser gewaschen, anhaltend mit Aether-Alkohol digerirt und bei 110° getrocknet wurde, und berechnet nach den gut übereinstimmenden Werthen derselben die Formel $C_{160}H_{256}N_{32}SO_{50}$.

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Schwefel
Gefunden	48.30	6.44	11.75	0.81 pCt.
Berechnet	48.78	6.50	11.38	0.81 "

Der Ersatz von 5 Atomen Wasserstoff durch Kalium würde 4.7 pCt. Kalium entsprechen. — Durch Erhitzen mit Wasser im Papin'schen Topf stellte Verfasser aus dem Sehnenmucin ein Gummi

¹⁾ *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 7, 49.

²⁾ *Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch.* Wien 39, 308.

³⁾ *Centralbl. f. d. Wissensch.* 1880, 929.

dar, ähnlich dem von Landwehr erhaltenen Gummi. Es wurde nach der Entfernung des gleichzeitig abgespaltenen Eiweiss mittelst Essigsäure und Eisenoxyd durch 80procentigen Weingeist als Eisenverbindung gefällt, letztere in Salzsäure gelöst und das Gummi aus der salzsauren Lösung mit absolutem Alkohol niedergeschlagen. Das durch Fällung mit Alkohol aus wässriger Lösung gereinigte Gummi wird schliesslich durch Alkohol nur noch unter Zusatz von Chlornatriumlösung gefällt. Entsprechend der Formel $C_{12}H_{20}O_{10} + 2H_2O$ ergab die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz Kohlenstoff 40.3 pCt. (ber. 40.0), Wasserstoff 6.9 pCt. (ber. 6.66). Das Gummi reagirt sauer, es zerlegt Carbonate. Die Lösungen werden durch Jod nicht gefärbt. Durch Erhitzen auf 120° verliert es seine Löslichkeit nicht, wird aber saccharificirt.

Verfasser nimmt an, dass das Mucin in den Geweben in Form von Mucinogen (Hammarsten) enthalten sei und dass der Uebergang in typisches Mucin unter dem Einfluss von Alkalien einen Hydratirungsprocess darstellt; auch die Veränderung des typischen Mucins durch verdünnte Alkalien und Säuren in einen Albuminat-ähnlichen Körper fasst er als Hydratirung (ohne Spaltung) auf, während er bei der Fällung durch Säuren eine Anhydridbildung annimmt. An den Untersuchungen des Verfassers waren Arthur Looss und Benno Köhnelein betheilig.

Herter.

Ueber einen neuen stickstoffhaltigen Pflanzenbestandtheil von E. Schulze und E. Bosshard (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 10, 80—89). Als Vernin bezeichnen Verfasser den von ihnen aus den wässrigen Extracten von jungen Wicken (*Vicia sativa*) und Rothklee-pflanzen (*Trifolium pratense*) durch Fällung mit Quecksilberoxydnitrat gewonnenen neuen Körper (*diese Berichte* XIX, 263). Der Quecksilberniederschlag wurde, in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die erhaltene Lösung mit Ammoniak neutralisirt eingedampft und die einige Zeit nach dem Erkalten ausgeschiedenen Flocken abfiltrirt und mit Wasser und verdünntem Weingeist gewaschen. Die in Weingeist suspendirten Flocken wurden durch Schlemmen von beigemengten Asparaginkrystallen getrennt¹⁾ und in heissem Wasser gelöst. Die erhaltene Lösung schied bald das Vernin in feinen, prismatischen Nadeln ab, welche durch Umkrystalliren gereinigt wurden. Das Vernin ist schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol, leicht löslich in verdünnter Ammoniakflüssigkeit, Salzsäure und Salpeter-

¹⁾ Das schwer lösliche Vernin lässt sich vom Asparagin auch durch fractionirte Krystallisation trennen; auch kann die Silberverbindung des Vernins zur Trennung dienen, welche abweichend von denen der Xanthinkörper in viel Ammoniak löslich ist.

säure. Die Lösung in Salpetersäure hinterlässt beim Verdunsten im Wasserbad einen hellgelben, auf Zusatz von Ammoniak rothgelb sich färbenden Rückstand. Es wird nicht gefällt durch basisches Bleiacetat oder Kupferacetat; eine mit Pikrinsäure versetzte Lösung scheidet in einigen Stunden gelbe Kryställchen aus. Verfasser schreiben dem bei 100° getrockneten, sehr hygroskopischen Vernin die Formel $C_{16}H_{20}N_8O_3$ zu.

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff
Gefunden	42.21	4.92	24.52 pCt.
Berechnet	42.47	4.42	24.78

Lufttrocken enthielt die Substanz 10.8 pCt. Krystallwasser (3 Moleküle entsprechen 10.67 pCt.). Die amorphe Silberverbindung enthielt nach dem Trocknen über Schwefelsäure 32.06 pCt. Silber ($C_{16}H_{18}Ag_2N_8O_3$ verlangt 32.43). Bei mehrstündigem Erhitzen von Vernin mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler spaltet sich eine Substanz ab, welche alle Reactionen des Guanins giebt. Das Vernin findet sich im Pflanzenreich ziemlich weit verbreitet. Verfasser stellten es auch aus den Cotyledonen der Kürbiskeimlinge und aus junger Luzerne (*Medicago sativa*) dar, im Verein mit J. Hungerbühler fanden sie es im Mutterkorn, nach A. von Planta scheint es auch im Blütenstaub von *Pinus silvestris* enthalten. Die Ausbeute ist sehr wechselnd.

Herter.

Ueber pathologischen Peptongehalt der Organe von M. Miura (*Arch. f. pathol. Anat.* 101, 316—355). Miura, welcher mit Unterstützung von E. Salkowski arbeitete, kocht die Organe mit Wasser, fällt das Extract mit basischem Bleiacetat, entfernt aus dem Filtrat das Blei mit Schwefelwasserstoff, verjagt den Schwefelwasserstoff, neutralisirt genau mit Natriumcarbonat, fällt mit Quecksilberchlorid oder Quecksilberacetat aus, bei Erhaltung der neutralen Reaction, zersetzt den erhaltenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, dampft nach wiederholter Neutralisation zum Syrup, extrahirt letzteren mit absolutem Alkohol, löst den Rückstand in Wasser und benutzt diese Lösung, welche keine Hemialbumose enthält, zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Pepton mittelst des Polarimeters (die spezifische Drehung nach Hofmeister zu 63.5° angenommen). Pathologisch wurde Pepton gefunden von Sotnitschewsky in den Lungen bei fibrinöser Pneumonie, von Hofmeister im Eiter, von E. Salkowski in Leber und Milz bei Leukaemie (bestätigt von Bockendahl und Landwehr) und bei acuter gelber Leberatrophie. Verfasser constatirte, dass bei hochgradiger Phosphorvergiftung die Leber von Kaninchen, welche in der Norm frei von Pepton ist, 0.14—0.76 pCt. davon enthält; auch liess

sich Pepton in Herz und Nieren nachweisen (zu ähnlichem Resultat kam Fischel, *Arch. f. Gynaekologie* 24, 425, 1884). Bei Puerperalfieber fand Miura in der Leber 0.16—0.92, in der Milz 0.51 bis 0.64, Herz 0.16—0.71, in der Niere einmal 0.12 pCt. (Nach Fischel, l. c., ist das Pepton ein häufiger Bestandtheil des in der puerperalen Involution begriffenen Uterus, sowie ein häufiger Harnbestandtheil im Puerperium).

Herter.

Ueber das Vorkommen von Pepton in bebrüteten Hühnereiern von Wilhelm Fischel (*Ztschr. f. physiol. Chem.* 10, 11—13). Zur Erklärung der von Verfasser nicht selten beobachteten Peptonurie der Schwangeren untersuchte derselbe Hühnerembryonen auf Pepton. Bis zum 15. Tage der Bebrütung konnte Pepton nicht nachgewiesen werden, wohl aber in einigen Fällen am 16. Tage (in anderen nicht) sowie am 19. In einem Embryo bestimmte Happert den Peptongehalt zu 54 mg; der Eirest schien ungefähr die gleiche Menge zu enthalten.

Herter.

Zur Kenntniss des in Uterusfibromen vorkommenden Peptons von Wilhelm Fischel (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 10, 14—15). Fischel bringt einen weiteren Beleg für das von ihm angegebene Vorkommen von Pepton in Geschwülsten des Uterus. Der mit kaltem Wasser bereitete Auszug eines 650 g wiegenden Myom enthielt ca. 80 mg Pepton.

Herter.

Die farbigen Derivate der Nebennierenchromogene von C. Fr. W. Krukenberg (*Arch. f. pathol. Anat.* 101, 542—571). In der Intercellularsubstanz des Markes der Nebennieren wurden von Valpian¹⁾ bei einer grossen Anzahl von Wirbelthierarten Chromogene nachgewiesen, von denen eines durch Eisenchlorid eine graue, bisweilen schwärzliche Färbung mit einem Stich ins Blaue oder Grüne annimmt; und ein oder mehrere andere, die in Folge einer spontanen Umsetzung, welche durch Licht und Wärme sehr beschleunigt wird, wie durch Alkalien, durch die Halogene und durch mehrere Metallsalze (Goldchlorid, Platinchlorid, auch Eisenchlorid, wenn der damit sich dunkel färbende Körper zuvor durch Kochen zerstört wurde) in ein oder mehrere rothe Pigmente übergehen. Letztere, welche Verfasser an den Nebennieren von Mensch, Schwein und Rind untersuchte, erweisen sich als ziemlich haltbar, wenn auch

¹⁾ *Compt. rend.* 43, 663, 1856; 45, 340, 1857; *Compt. rend. de la soc. de biologie* Ser. II, 3, 223, 1856. Vergl. Virchow, *Arch. f. pathol. Anat.* 12, 481, 1857, Holm, *Journ. f. pr. Chem.* 100, 150, 1867. Mac Munn, *Proceed. of the physiol. soc.*, Cambridge 1884, p. XXVI.

stundenlange Erwärmung auf 100° eine gelbbraune Verfärbung bewirkt. Sie sind schwer löslich in Aether und Chloroform, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Amylalkohol, leicht löslich in Wasser und in Weingeist; die Lösungen sind diffusibel, sie zeigen keine charakteristischen Spectralerscheinungen. Versetzt man einen wässrigen Nebennierenauszug solange mit Jodwasser, als sich die Röthung noch verstärkt, schüttelt mit frisch gefälltem feuchtem Silberoxyd und filtrirt, so erhält man ein farbloses Filtrat, welches sich in wenigen Minuten dunkel purpurroth färbt. Durch überschüssiges Jod wird diese Flüssigkeit bis auf einen schwach gelblichen Ton entfärbt; wird das Jod durch Erhitzen ausgetrieben, so tritt eine Regeneration des Purpurs ein, wenn aufs neue mit Silberoxyd behandelt wird. Eine durch wenig Jodwasser geröthete, dann durch mehr Jod vergilbte wässrige Nebennierenabkochung giebt dagegen nach der Behandlung mit Silberoxyd ein Filtrat, in welchem in keiner Weise die Röthung wieder hervorgerufen werden kann. Spontan geröthete Extracte werden durch Jodüberschuss entfärbt, röthen sich aber wieder, wenn das Jod durch Erhitzen ausgetrieben wird. Die durch passenden Jodzusatz maximal gerötheten Lösungen werden bei kurzem Erhitzen nicht entfärbt. Schwefelwasserstoff entfärbt die rothen Pigmente; die durch die Halogene erzeugten erscheinen bei erneutem Jod-, Brom- oder Chlorzusatz wieder, die spontan entstandenen auf Zusatz von Ammoniak. Die Pigmentlösungen geben die Trommer'sche Probe nicht. Aus Nebennieren von Ochsen und Schweinen stellte Verfasser nach J. Arnold¹⁾ den Farbstoff dar. Die Organe wurden 3—4 Stunden mit Alkohol auf dem Wasserbad digerirt, die roth gewordene Flüssigkeit abfiltrirt, mit wenig Ammoniak und mit neutralem Bleiacetat versetzt. Der Bleiniederschlag wurde mit Alkohol und Aether und dann mit heissem Wasser ausgewaschen, in Alkohol vertheilt und mit Oxalsäure zersetzt. Die überschüssige Oxalsäure wurde aus der olivenbraunen Lösung als Ammoniumsalz ausgefällt, das Filtrat eingetrocknet und mit absolutem Alkohol aufgenommen, welches beim Verdunsten eine braunrothe Masse von saurer Reaction hinterliess. Dieselbe erweichte bei 40°, wurde bei 80° dünnflüssig und zersetzte sich bei ca. 160° ohne Geruch nach Acrolein. Die bei 80° getrocknete Masse aus zwei verschiedenen Darstellungen enthielt Asche 1.44 resp. 1.18 pCt. (vorwiegend Eisen); die aschefrei berechnete Substanz enthielt Kohlenstoff 40.83 pCt., Wasserstoff 9.10 pCt., Stickstoff 9.31 resp. 8.80 pCt. und 0.068 pCt. Schwefel, welchen Verfasser auf Verunreinigung bezieht. Die analysirte Substanz hält Verfasser für eine Ammoniumverbindung. Sie lieferte nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure eine Kupferoxyd ohne Ausscheidung von Kupferoxydul reducirende

¹⁾ *Arch. f. pathol. Anat.* 35, 64, 1866.

Lösung (nach von Babo nachgewiesen), welche auch die Knaapp'sche Flüssigkeit reducirte. Der Farbstoff steht nach Verfasser am nächsten dem Turacin (in den Federn der Musophagiden¹⁾) und dem Chlorophyll. Die oben erwähnte, mit Eisenchlorid sich blaugrün färbende Substanz ist als Brenzcatechin aufzufassen, denn die Nebennieren-extracte zeigen auch die übrigen Reactionen der Brenzcatechinelösungen. Siedender Alkohol nimmt besonders aus menschlichen Nebennieren einen gelben Farbstoff auf, den Verfasser als ein »chlorophanartiges Lipochrom« bezeichnet. Das Spectrum zeigt die den »Lipochromen« eigenthümlichen zwei Absorptionsstreifen und der Verdampfungsrückstand beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure die charakteristische Blaufärbung.

Herter.

Ueber die Desinfection durch Temperaturerhöhung von Max Wolff (*Arch. f. pathol. Anat.* 102, 81—148). Für die praktische Handhabung der Desinfection kommt Wolff auf Grund von Impfungen auf Thiere und Uebertragungen auf Nährgelatine zu folgenden Resultaten, welche an einem 1½—2 m dicken inficirten Ballen dicht gerollter wollener Decken erhalten wurden. Für trockne Objecte ist zu vollkommener Desinfection 1—1½stündige Einwirkung strömenden Wasserdampfes nicht unter 100° erforderlich. Für nasse Objecte ist 2stündige Einwirkung erforderlich. Der strömende Wasserdampf wirkt stärker desinficirend als trockne Luft selbst bei bedeutend höherer Temperatur (Luft von 150° muss 3 Stunden lang einwirken). Allzu voluminöse und dichte Gegenstände sind schwer zu desinficiren, weil dieselben im Innern nur sehr langsam die erforderliche Temperatur annehmen.

Herter.

Chemische Reaction des Blutes von Errico de Renzi (*Arch. f. pathol. Anat.* 102, 218—220).

Die Gährungsprobe zum qualitativen Nachweis von Zucker im Harn von Max Einhorn (*Arch. f. pathol. Anat.* 102, 263—285). Verfasser, welcher mit Unterstützung von E. Salkowski arbeitete, bediente sich des praktischen Glasapparates, welcher in »Die Lehre vom Harn« von Salkowski-Leube abgebildet und beschrieben wurde. Er besteht aus einem oben geschlossenen ca. 10 ccm fassenden Gährungsrohr, welches durch ein enges Verbindungsröhrchen mit einem kugelförmigen Reservoir communicirt. Der mit Hefe versetzte Harn wird durch die kleine Oeffnung des letzteren in das aufrecht gerichtete Gährungsrohr eingebracht und wird durch den Luftdruck darin festgehalten, bis das entwickelte Gas ihn heraustrreibt. Nach 20—24 Stunden

¹⁾ Vergl. Krukenberg, *Grundzüge einer vergl. Physiologie der Farbstoffe*, Heidelberg 1884, p. 155.

ist bei 30—35° die Gärung beendet. Verfasser überzeugte sich davon, dass auch in zuckerfreiem Harn durch Selbstgärung der Hefe (Pasteur, Schützenberger und Destrem) etwas Gas entwickelt wird, dessen Quantität durch vorheriges Kochen des Harns verringert werden kann. Das Kochen, welches die Gärung des Zuckerharns nicht beeinträchtigt, erhöht die Empfindlichkeit der Gärungsprobe (von $\frac{1}{10}$ bis auf $\frac{1}{20}$ pCt.). Es empfiehlt sich, für die Probe und die Gegenprobe (mit zuckerfreiem Harn) gleiche Quantitäten Hefe zu nehmen (je nach der Zuckermenge bis zu 1 Theil auf 10 Theile Flüssigkeit). Concentrirung des Harns erhöht die Empfindlichkeit; Weinsäure (A. Mayer) wurde bei Zusatz von 1—5 Tropfen 1 proc. Lösung nützlich, in grösserer Menge schädlich gefunden; Kaliumbiphosphat und Kaliumnatriumtartrat zu je 0.2 g (empfohlen von Antweiler und Breidenbend) erwies sich nicht nützlich, wohl aber Pepton (1—2 Tropfen einer $2\frac{1}{2}$ proc. Lösung, nicht mehr). — Das Verfahren von Salkowski¹⁾ [Versetzen von 20 ccm Harn mit 10 ccm Kupferlösung (199.52 g krystallisirtes Kupfervitriol zu 1 L gelöst) und 17.6 Normalnatronlauge, Durchschütteln, Vermischen mit 100 ccm Wasser nach 20—25 Minuten, Abfiltriren des Niederschlages, Entkupfern mit Schwefelwasserstoff und Anstellen der Trommerschen Probe] weist, wie Verfasser bestätigt, ebenfalls bis zu $\frac{1}{20}$ pCt. Zucker nach.

Herter.

Ein Beitrag zur Frage der Ausscheidung des Kohlenoxyds aus dem Thierkörper von Stanislaus Zaleski (*Arch. f. experim. Pathol.* 20, 34—39). Verfasser injicirte Katzen 30—40 ccm Kohlenoxyd in das Peritoneum und konnte einige Stunden darauf Kohlenoxyd im Blute derselben nachweisen (mittelst der von Zaleski angegebenen Reaction, *diese Berichte* XVIII, 643). Auch in die Expirationsluft ging es über, wie sich mittelst der Palladiumchlorürreaction zeigen liess²⁾ (in Uebereinstimmung mit Nysten, Bernard, Eulenburg, Guéhant). — Intraperitoneal eingespritztes Kohlenoxyd enthaltendes Blut wurde wie reines Blut resorbirt, doch lässt sich das resorbirte Kohlenoxyd weder in dem Blut des Gefässsystems noch in der Expirationsluft auffinden.

Herter.

Ein Beitrag zur Erklärung des Entstehens der Ptomaine von Ch. Gram (*Arch. f. experim. Pathol.* 20, 116—125). Verfasser macht darauf aufmerksam, dass bei den zur Isolirung der

¹⁾ l. c. p. 233, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 3, 96.

²⁾ Kreis (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 26, 425, 1881) konnte unter diesen Umständen Kohlenoxyd in der Expirationsluft nicht nachweisen, wohl aber nach erfolgter Aufnahme durch die Lungen.

Ptomäine angewendeten chemischen Operationen organische Basen entstehen resp. sich verändern können. Ausgehend von Roth's Arbeiten über die Bildung der Glycoline (*diese Berichte* XV, 1149) erhielt er bei der Destillation von Amylalkohol über Chlorammonium eine flüchtige organische Base. — Hefe, welche 14 Tage mit Heuinfus gefault hatte, wurde mit Zinksulfat versetzt, die Flüssigkeit mit Baryumhydrat ausgefällt, filtrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure vom Baryt befreit, eingengt und mit absolutem Alkohol extrahirt. Die alkoholische Lösung wurde eingetrocknet, nochmals mit Alkohol aufgenommen, der Extractionsrückstand in Wasser gelöst und nochmals mit Zinksulfat, Baryumhydrat und Schwefelsäure wie oben behandelt. Das Filtrat war giftig; es bewirkte bei Fröschen Lähmung und diastolischen Herzstillstand. — Platinchlorid und Alkohol fällt daraus zwei Basen, von denen die eine curareähnlich wirkte [Harkawy¹⁾], aber das Herz nicht afficirte; nachdem aber die Lösung der salzsauren Verbindung 24 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt worden war, bewirkte sie allgemeine Lähmung und Herzstillstand. Die Platinverbindung dieser Base enthielt 38.05 pCt. Platin. Die zweite Base wirkte auch schwach curareartig; hier wurden 40.2 resp. 39.4 pCt. Platin erhalten. — Im Anschluss an diese Beobachtungen wurde der Uebergang des wenig wirksamen Cholins $C_5H_{14}NO.OH$ (welches Verfasser als »Oxyäthylcholin« bezeichnet) in das stark giftige Neurin $C_5H_{12}N.OH$ studirt (von Verfasser »Vinylcholin« benannt). Brieger²⁾ erhielt letztere Verbindung bei Verarbeitung verschiedener gefaulter Substanzen. Reines salzsaures Cholin wurde von Verfasser im wesentlichen nach Diakonow aus Eigelb dargestellt, doch wurde die Platinfällung durch Eindampfen der mit heissem Wasser hergestellten Lösung im Vacuum über Schwefelsäure mehrmals umkrystallisirt, mit Kaliumchlorid ohne Erhitzen zerlegt, die Base mit Silberoxyd frei gemacht, die Lösung über Schwefelsäure eingetrocknet und dann mit Salzsäure neutralisirt. Es wirkte bei Fröschen nur schwach curarisirend und beeinflusst das Herz nicht; bei Meerschweinchen war es unwirksam (vergl. Boehm, *diese Berichte* XIX, 37). Die Platinbestimmung ergab 31.59 pCt. Platin (verlangt 31.87). 24stündiges Erhitzen der salzsauren Verbindung auf dem Wasserbade bewirkte nur unerhebliche Veränderung, letztere war sehr bedeutend, wenn die milchsäure Verbindung in gleicher Weise behandelt wurde. Der Uebergang in die Vinylbase war vollständig, wenn die salzsäurehaltige wässerige Lösung der Platinverbindung 5—6 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt wurde. Die stärker

¹⁾ Vergl. Harkawy, *Ueber basische Fäulnisproducte*. Inaug.-Dissert. Strassburg 1877.

²⁾ *Ueber Ptomäine*. Berlin 1885.

rothen wasserfreien Krystalle der so erhaltenen Platinverbindung der Vinylbase enthielten 34.30 pCt. Platin (verlangt 33.97); bei 115° beginnen sie sich zu zersetzen. — Diese Vinylbase scheint auch die Hauptmenge der von Mauss¹⁾ aus faulem Fleisch gewonnenen giftigen Producte zu bilden, welche als Kunstproducte aufzufassen sind, hervorgegangen aus dem nach Verfasser aus präformirtem Lecithin abgespaltenen Cholin (vergl. dagegen Brieger, *diese Berichte* XVII, 2741).

Herter.

Untersuchungen über den Stoffwechsel isolirter Organe.

I. Ein Respirationsapparat für isolirte Organe von Max von Frey und Max Gruber (*Arch. f. Anat. u. Physiol., physiol. Abth.* 1885, 519—532). Verfasser beschreiben einen Apparat, welcher eine Vervollkommnung der von Ludwig und Schmidt²⁾, sowie von Bunge und Schmiedeberg³⁾ zur künstlichen Durchblutung überlebender thierischer Organe benutzten Vorrichtungen darstellt. Derselbe enthält eine »künstliche Lunge«, welche das venös gewordene Blut in regelmässiger Weise wieder arterialisirt und gestattet, zugleich den Gaswechsel der Organe und die Bildung fixer Stoffwechselproducte zu verfolgen.

Herter.

Untersuchungen über den Stoffwechsel isolirter Organe.

II. Versuche über den Stoffwechsel des Muskels von Max von Frey (*Arch. f. Anat. u. Physiol., physiol. Abth.* 1885, 533—562). Der isolirte hintere Theil eines Hundes, bestehend aus Muskel (über 60 pCt.), Knochen und Haut wurde in dem obigen Apparat vermittelt einer pulsirenden Triebkraft (»künstliches Herz«) durchblutet; wegen der Unbedeutendheit des Stoffwechsels in Knochen und Haut sind die beobachteten Processe im wesentlichen dem Muskel zuzuschreiben. Vorversuche zeigten, dass die Sauerstoffabsorption von 1 L Blut bei Körpertemperatur nur $\frac{1}{3}$ resp. $\frac{2}{9}$ cem für eine halbstündige Versuchsperiode betrug, also vernachlässigt werden konnte; die Kohlensäurebildung betrug 1.3 resp. 1.5 cem. Der Gehalt des Blutes an Kohlensäure nahm während der Versuche allmählich ab (in den unten mitgetheilten Versuchen am 23. Juli von 14.05 bis auf 6.62 Volumprocent⁴⁾, am 11. Juni von 18.43 bis auf 8.30 pCt.). Um die von dem Muskelpräparat gebildete Kohlensäure zu finden, musste daher von der Gesamtmenge des entwickelten Gases die aus dem Blut ausgetriebene abgezogen werden (bestimmt durch Analyse einer Blutprobe am Ende jeder Versuchsperiode). Zur Austreibung

¹⁾ *Fortschritte der Medicin* 1, 473, 1883.

²⁾ *Arbeiten aus der physiologischen Anstalt zu Leipzig* 1868, 1.

³⁾ *Arch. f. experim. Pathol.* 6, 233.

⁴⁾ Die Gasvolumina sind auf 0° und 1 m Druck reducirt.

der Kohlensäure aus dem Blute trug die von dem Muskel an dasselbe abgegebene Milchsäure wesentlich bei, deren Bildung durch Muskelarbeit gesteigert wurde [Spiro¹⁾]. Am 23. Juli entsprach diese Steigerung einer Zunahme des aus 1200 ccm Blut erhältlichen lufttrockenen Zinkacetats von 0.1616 g um 1.4802 g. Die Muskelarbeit wurde durch elektrische Tetanisation der Muskeln von Nerven aus erzielt. Eine Versuchsgruppe wurde bei 20° angestellt, eine zweite bei 32—34°, eine dritte bei 36—39°. Folgende Tabelle giebt die Hauptdaten je eines Versuches aus der ersten und der dritten Gruppe.

	Halbe Stunden	Im Muskelpräparat		CO ₂ O ₂	Pro Kilogramm des Präparates	
		Kohlensäure gebildet	Sauerstoff absorbirt		Kohlensäure gebildet	Sauerstoff absorbirt
Versuch vom 23. Juli. Temperatur 20.7—22.5°.						
Tetanus	1.	134 ccm	73 ccm	1.83	34 ccm	18 ccm
	2.	145 »	79 »	1.82	36 »	20 »
	3.	171 »	173 »	0.99	43 »	43 »
	4.	134 »	128 »	1.05	34 »	32 »
	5.	118 »	93 »	1.28	30 »	23 »
Versuch vom 11. Juni. Temperatur 36—39°.						
Tetanus	1.	175 ccm	172 ccm	1.02	72 ccm	71 ccm
	2.	156 »	146 »	1.07	64 »	50 »
	3.	209 »	211 »	0.99	86 »	87 »
	4.	151 »	129 »	1.17	62 »	53 »
	5.	111 »	82 »	1.35	46 »	34 »

Der Gaswechsel war, wie zu erwarten, lebhafter bei höherer Temperatur. Besonders zeigte sich die Sauerstoffaufnahme von der Temperatur abhängig, so dass der respiratorische Quotient $\frac{CO_2}{O_2}$ bei Körperwärme im allgemeinen kleiner war als bei Zimmertemperatur. Im Laufe der Versuche blieb die Sauerstoffaufnahme bei ca. 20° annähernd constant, während sie in der Wärme rasch abnahm, entsprechend dem schnelleren Absterben des Präparates und der eintretenden Muskelstarre. Die absoluten Werthe für das Muskelpräparat fielen bedeutend niedriger aus als die für ganze Thiere gefundenen, einerseits weil dem isolirten Organ die normale Innervation

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 1. 111.

fehlt, andererseits weil andere Theile (Drüsen) einen höheren Stoffwechsel besitzen als die Muskeln. Die Muskelarbeit bewirkte eine bedeutende Vermehrung des Sauerstoffverbrauchs, welche sich auch in die darauf folgende Ruheperiode fortsetzte. Auch die Kohlensäureausscheidung wurde durch die Muskelarbeit gesteigert; diese Steigerung blieb aber hinter der der Sauerstoffaufnahme zurück, von deren Schwankungen die Bildung der Kohlensäure grossentheils unabhängig ist. — Der Gehalt des zur Durchspülung benutzten Blutes an Harnstoff (0.031 pCt.) wurde von Gruber nicht erhöht gefunden. Weder Kreatinin noch Leucin oder Tyrosin konnten nachgewiesen werden, von Xanthinkörpern und Ammonsalzen fanden sich nur Spuren. Der Gehalt an Carbaminsäure wurde nach Drechsel¹⁾ bestimmt (in 836 ccm 0.1785 g). Ferner waren Amidosäuren zugegen, nicht fällbar durch Phosphorwolframsäure, basisches and neutrales Bleiacetat, Kupferoxydhydrat reichlich lösend. Herter.

Bemerkungen zur Lehre von den Athembewegungen von F. Miescher-Rüsch (*Arch. f. Anat. u. Physiol., physiol. Abtheil.* 1885, 355—380). Verfasser, welcher eine kritische Besprechung der einschlägigen Literatur bringt, betont die Wichtigkeit der Kohlensäure für die Regulirung der Athembewegungen. Er fand in der Lungenluft des Menschen 6.0 bis 6.4 pCt. Kohlensäure, wenn durch Einathmung von Luft mit 1 bis 1½ pCt. Kohlensäure eine deutliche Vertiefung der Athemzüge hervorgerufen war; bei normaler Athmung fand er darin bei zwei Bestimmungen 5.35 und 5.28 pCt. Herter.

Ueber das Schicksal des Pepsins und Trypsins im Organismus von H. Leo (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 37, 223—231). Verfasser, welcher mit Unterstützung von Zuntz arbeitete, bestätigte am Morgenharn von 60 Personen den von Brücke angegebenen constanten Gehalt an Pepsin (vergl. Sahli, *diese Berichte* XIX, 174). Bei Magencarcinom und Heotyphus wurde entschiedene Abnahme resp. gänzlichliches Fehlen des Pepsins im Harn beobachtet. — Trypsin konnte Verfasser dagegen sowohl in normalem, als auch in pathologischem Harn nicht auffinden (in Uebereinstimmung mit Kühne, *Verhandl. d. naturhist. med. Vereins z. Heidelberg* 2, 1). Die zur Verhütung der Fäulniss nach Kühne's Vorgang mit einigen Tropfen alkoholischer Thymollösung versetzten, mit Natriumcarbonat alkalisirten Harmprouben lösten kein Fibrin. Ebenso verhielten sich in gleicher Weise behandelte menschliche Faeces. Bei einem Hunde war bereits im zweiten Drittel des Dünndarms kein Pepsin, im unteren

¹⁾ *Journ. f. prakt. Chem.* F. F. 12, 117; *Arbeiten aus der physiol. Anstalt zu Leipzig* 1875, 92.

auch kein Trypsin mehr nachzuweisen; da letzteres nicht resorbiert wird, so muss es im Darmkanal zerstört werden. Herter.

Ueber den Nährwerth einiger Verdauungsproducte des Eiweisses von S. Pollitzer (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 37, 301—313). Die Versuche von Maly, von Plosz und Gyergyai u. s. w. haben die Fähigkeit des Thierkörpers, aus zugeführtem Pepton Eiweiss anzusetzen, in hohem Maasse wahrscheinlich gemacht. Da aber wohl in diesen Versuchen den gefütterten Peptonen Hemialbumosen beigemischt waren, auch Voit¹⁾ mit einer Nahrung, in welcher alles Eiweiss durch Pepton ersetzt war, Ratten nicht dauernd am Leben erhalten konnte, so sind weitere Untersuchungen nöthig. Pepton wurde vom Verfasser, welcher mit Unterstützung von Zuntz arbeitete, durch stägige Pepsinsalzsäureverdauung von Fibrin bei 40°. Neutralisieren, Ausfällen der filtrirten Flüssigkeit mit Ammoniumsulfat im Ueberschuss, Eindampfen, Abpressen von den ausgeschiedenen Salzen, Zusetzen von Aetzbaryt und schliessliches Kochen mit Baryumcarbonat. Ausfällen mit Schwefelsäure, Eindampfen zum Syrup und Füllen mit Alkohol gewonnen. Die Albumosen wurden nach Kühne und Chittenden dargestellt, dreimal mit Chlornatrium gefällt und durch Dialyse von Chloriden gereinigt. Eine Hündin erhielt in der Nahrung an 1 resp. 2 Versuchstagen statt des Fleisches Quantitäten von Pepton, Hemialbumose oder Leim mit annähernd gleichem Stickstoffgehalt²⁾. (Alle Stickstoffbestimmungen wurden nach Kjeldahl ausgeführt.) Die Faeces wurden unregelmässig entleert. Verfasser schliesst aus der Stickstoffausscheidung im Harn und Koth, dass Pepton und Hemialbumosen eher einen etwas höheren Nährwerth haben, als die Eiweissstoffe des Fleisches, und der Stickstoffansatz, welchen sie bedingen, steht in ausgesprochenem Gegensatz zu dem erheblichen Stickstoffverlust, welcher bei Fütterung mit der entsprechenden Menge Leim eintritt. Herter.

Ueber den Nährwerth der sogenannten Fleischpeptone von N. Zuntz (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 37, 313—324). In Uebereinstimmung mit Kühne theilt Verfasser mit, dass in dem käuflichen »Fleischpepton« von Kochs und von Kemmerich nur in sehr geringer Menge eigentliches Pepton vorkommt, welches übrigens wegen seines intensiv bitteren Geschmackes schwer geniessbar ist. Ein Versuch, zu welchem die von Pollitzer (siehe *vorhergehendes Referat*) benutzte

¹⁾ *Physiologie des Stoffwechsels und der Ernährung*, p. 119.

²⁾ Das verfütterte Pferdefleisch enthält 3.44 und 3.10 pCt. Stickstoff, das Pepton (Chlorammonium enthaltend) 14.70 pCt., die Protalbumose 13.57 pCt., die Mischung aus Heteroalbumose und Dysalbumose 14.33 pCt.

Hündin diene, zeigte, dass obige Präparate, welche neben etwas Fett an Stelle einer Fleischmenge von gleichem Stickstoffgehalt gereicht wurden, letztere nicht zu ersetzen vermochten; sie wirkten als Sparmittel ähnlich dem Leim. Wurde aber daneben etwas Eiweiss (in Reis) gegeben, so vermochten dieselben eine Verarmung des Körpers an Stickstoff zu verhüten. Zu ähnlichen Resultaten kam Emil Pfeiffer (*Berlin. Klin. Wochenschrift* 1885, No. 30) in seinen Versuchen am Menschen.

Herter.

Einfluss des Nervensystems auf die Wärmebildung. Die Beziehungen des Gehirns zur Körperwärme und zum Fieber von Ch. Richet (*Compt. rend.* 100, 1021—1024, *Arch. f. d. ges. Physiol.* 87, 624—626). Ueber eine Steigerung der Körpertemperatur nach Verletzung des Gehirns an in Watte gehüllten Thieren wurde zuerst von Schreiber¹⁾ berichtet. Verfasser constatirte mit Gley und Rondeau den regelmässigen Eintritt dieses nervösen traumatischen Fiebers (ohne Infection) bei Reizung der vorderen Theile des Gehirns durch Stichverletzung²⁾ (Zerstörung der betreffenden Hirntheile bewirkt Temperaturherabsetzung). Zur Messung der Wärmeproduction diente ein kupferner Behälter mit doppelter Wandung³⁾, in welchen die Versuchsthiere eingebracht wurden. Die zwischen den beiden Wandungen des Behälters eingeschlossene Luft communicirte mit dem Luftraum einer theilweise mit Wasser erfüllten Flasche, aus welcher das Wasser vermittelt eines gefüllten Heberrohrs in dem Maasse verdrängt wurde als die erwärmte Luft sich ausdehnte. An der Menge des verdrängten Wassers wurde die Wärmeproduction gemessen. Setzt man die von normalen Kaninchen im Mittel producirte Wärme = 100 (Maximum 113), so wurde die Production der nervös Fiebernden im Mittel = 124 (Maximum = 163) gefunden, entsprechend einer Steigerung von 4000—4500 Cal. auf 6000. Andererseits war bei den Thieren mit herabgesetzter Temperatur die Wärmeproduction vermindert.

Herter.

Die Beziehungen des Gehirns zur Körperwärme und zum Fieber von Ed. Aronsohn und J. Sachs (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 87, 232—301). Verfasser haben ihre, auf Anregung von Jacobson und mit Unterstützung von Zuntz und Lehmann unternommenen Ver-

¹⁾ *Arch. f. d. ges. Physiol.* 8, 591.

²⁾ *Comptes rendus de la soc. de biologie* 29. März, 5. April 1884, *Compt. rend.* 31. März 1884.

³⁾ Beschrieben und abgebildet in *Comptes rendus de la soc. de biologie* vom 29. November 1884, 11. Januar 1885.

suche¹⁾ weiter geführt. Sie hatten beobachtet, dass ein tiefer Stich in das Gehirn an der Vereinigungsstelle der Sutura sagittalis und coronalis vorübergehende Steigerung der allgemeinen Körpertemperatur mit Verminderung der Chloride im Harn bewirkt. Diese Temperatursteigerung kann, wie die neueren Versuche der Verfasser lehren, auch durch elektrische Reizung der tieferen Hirntheile in obiger Region hervorgerufen werden (nicht durch Reizung der Rindenschicht. Versuche, welche an Kaninchen mit »nervösem Fieber« in dem von Lilienfeld (*diese Berichte* XVII, 112) und Zuntz (*ibid.* XVIII, 233) beschriebenen Respirationsapparat angestellt wurden, ergaben im Mittel eine Steigerung der normalen Sauerstoffaufnahme von 664.0 ccm pro kg und Stunde bis auf 749.7 ccm (um 8.6 bis 20.4 pCt. auf je 1° Temperaturerhöhung) und eine Steigerung der Kohlensäureausscheidung von 626.7 bis auf 715.8 ccm. Auch die Stickstoffausscheidung im Harn (nach Kjeldahl bestimmt) wurde nach dem Hirnstich gesteigert gefunden, in ähnlichem Maasse, wie bei infectiösem Fieber, z. B. in einem von den Verfassern beobachteten Fall von Puerperalfieber beim Kaninchen. Verfasser schliessen aus obigen Resultaten, dass vermehrter Wärmeproduction der hervorragendste Antheil an der beobachteten Temperatursteigerung zukommt.

Herter.

Ein Wärmecentrum im Cerebrum von Isaac Ott (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1885, 755). Ott erinnert daran, dass er eine Zunahme der Körpertemperatur bei Verletzung der Corpora striata in transversaler Richtung beobachtet hat (*American journal of nervous diseases*, April 1884).

Herter.

Zur Kenntniss der Wismuthwirkung von Berthold Israel (*Inaug.-Dissert.*, Berlin 1884). Verfasser prüfte mit Unterstützung von Herter den Einfluss von Wismuthsalzen auf die künstliche Pepsinverdauung in ähnlicher Weise wie Düsterhoff²⁾ den von Eisenpräparaten. Je 15 ccm künstlicher Magensaft mit 4 pro Mille Salzsäure (enthaltend 0.0038 g Eiweiss) und die gleiche Menge mit Salzsäure neutralisirtes Hühnereiweiss (enthaltend 0.1856 g Eiweiss) wurden theils ohne Zusatz, theils nach Zusatz von neutralem oder basischem Bismuthnitrat bei 38° digerirt. Nach 2 Stunden wurden die Flüssigkeiten mit Calciumcarbonat übersättigt, aufgekocht, um das

¹⁾ *Verhandlungen der physiologischen Gesellschaft zu Berlin*, 31. October 1884; *Deutsche med. Wochenschrift* 1884, No. 51; *Arch. f. Anat. u. Physiol., physiol. Abtheil.* 1885, 166.

²⁾ *Ueber den Einfluss von Eisenpräparaten auf die Magenverdauung.* Inaug.-Dissert., Berlin 1882.

nicht peptonisirte Eiweiss zu präcipitiren, das Präcipitat bei 120° getrocknet, gewogen und die nach Behandlung mit Ammoniumcarbonat gewogene Asche desselben von dem erhaltenen Gewicht abgezogen. Folgende Tabelle enthält die auf Grund dieser Bestimmungen berechneten peptonisirten Eiweissmengen:

	I. Ver- suchsreihe	II. Ver- suchsreihe
a) Verdauungsgemisch ohne Zusatz	0.1852 g	0.1855 g
b) » mit 0.1 g Bismuth. subnitric.	0.1499 g	0.1397 g
c) » mit 0.05 g Bismuth. nitric. .	0.1796 g	0.1793 g.

Der Zusatz der Bismuthsalze wirkte demnach störend auf die Verdauung des Eiweiss; der günstige Einfluss, den dieselben auf gewisse Magenaffectionen ausüben, kann also nicht in einer directen Beförderung des Verdauungsgeschäftes bestehen.

Hertter.

Untersuchungen über die toxischen und therapeutischen Wirkungen des Wismuths von Wladimir Steinfeld. Mitgetheilt von Hans Meyer (*Arch. f. exper. Pathol.* 20, 40—84) zum Theil nach der *Dissertation* von Steinfeld, Dorpat 1884. Subcutane Injection schwach alkalischer Lösungen von weinsaurem Wismuthoxydnatron bewirken bei Fröschen zunächst fibrilläre Muskelzuckungen, welche durch das weinsaure Natron bedingt sind, später (nach 5 bis 20 Stunden) tritt die Wismuthwirkung ein. Sie besteht zunächst in toxischen Reflexkrämpfen, dann in allgemeiner Paralyse des Centralnervensystems. Vögel sind sehr resistent gegen das Wismuth. Für Hunde und Katzen beträgt die tödliche Dose 14—20 mg, für Kaninchen 25—35 mg, für Mäuse und Ratten 100—200 mg. Wismuthoxyd pro Kilogramm; auch hier zeigen sich die oben erwähnten nervösen Störungen, die acuten Vergiftungen sind durch Lähmung des Herzens, die chronischen durch Ernährungsstörungen der Nieren (Eiweiss im Harn), sowie der Mund- und Dickdarmschleimhaut charakterisirt, der Organe, durch welche die Ausscheidung des resorbirten Wismuths erfolgt. — Die Resorption der in Wasser unlöslichen Wismuthpräparate ist bei innerer Darreichung sehr beschränkt, auch die kleineren Mengen des weinsauren Natrondoppelsalzes. Größere Dosen dieses Doppelsalzes, welche die Schleimhäute angreifen, werden resorbirt und führen zur Vergiftung, ebenso Wismuthoxyd (nicht basisches Nitrat) mit dem stark reizenden Crotonöl zusammengegeben. Das subcutan injicirte Wismuth wird rasch ausgeschieden, besonders durch die Niere; nach 10—15 Stunden ist in der Regel Harn und Blut wieder frei von Wismuth, während es sich im Darm noch vorfindet. In der ganzen Darmwand findet sich das Wismuth, besonders aber im Dickdarm, der mit Schwefel-

wismuth, gebildet durch den nur im Dickdarm vorkommenden Schwefelwasserstoff, dicht imprägnirt gefunden wird. Wird durch grosse Dosen Wismuth der im Dickdarminhalt sich entwickelnde Schwefelwasserstoff gebunden, so tritt keine Entzündung der Dickdarmschleimhaut ein. — Die therapeutische Wirkung auf Wunden ist Verfasser geneigt, durch die feinpulverige, physikalische Beschaffenheit des Magisterium Bismuthi zu erklären.

Hertter.

Ueber den Einfluss einiger Arzneimittel auf die künstliche Magenverdauung von Stanislaus Klikowicz (*Arch. f. pathol. Anat.* 102, 360—396). Verfasser, welcher von E. Salkowski unterstützt wurde, benutzte bei seinen Versuchen käufliches trocknes Eiereiweiss oder Blutserum, welche nach der Quellung in lauwarmem Wasser durch Kochen mit Essigsäure coagulirt wurden. Die ausgewaschenen Niederschläge wurden mit Wasser zu dickem Brei verrührt und von diesem Brei zu den einzelnen Parallelversuchen gleiche Portionen (20 bis 40 g mit 3 bis 6 g Trockensubstanz) abgewogen. Dazu kommen je 450 ccm künstlicher Magensaft, aus durch Auswaschen von Zucker befreitem Finzelberg'schem, käuflichem Pepsin mit verdünnter Salzsäure (10 ccm der Säure vom specifischen Gewicht 1.12 auf 1 L) bereitet, und je 50 ccm Wasser, entweder rein (Controlportion) oder mit den darin gelösten resp. suspendirten Arzneimitteln. Die Gemische standen 5 bis 6 Stunden bei ca. 40°, dann wurden sie mit Natronlauge neutralisirt, mit Essigsäure angesäuert, 10 Minuten gekocht, filtrirt, auf $\frac{1}{5}$ des Volums eingedampft, wieder mit Essigsäure versetzt und in der Regel (zur Abscheidung der letzten Spuren Syntonin) durch Zusatz concentrirter Chlornatriumlösung auf einen Salzgehalt von 3—3.5 pCt. gebracht. Dann wurde das optische Drehungsvermögen der filtrirten Flüssigkeit bestimmt, welche durch Essigsäure und Ferrocyankalium nicht oder unbedeutend getrübt wurde, neben Pepton aber stets eine bedeutende Menge durch Chlornatrium fällbarer Hemialbumose enthielt. Letztere besitzt ein erheblich stärkeres specifisches Drehungsvermögen als ersteres (Kühne und Chittenden, *diese Berichte* XVII, 259). Verfasser fand das Drehungsvermögen des erhaltenen Gemisches der beiden Körper in 8 Versuchen zwischen -64.7 und -68.3° liegend, und er benutzt das aus diesen Zahlen gezogene Mittel für $(\alpha)_D$ (-66.3°) zur Berechnung des gebildeten Pepton (+ Hemialbumose). So findet er, dass Alkohol zu 5 Gewichtsprocent die Peptonisirung manchmal etwas befördert, manchmal etwas hemmt, dass dasselbe zu 10 pCt. stets hemmt, und dass er von 15 pCt. ab die Peptonbildung sistirt. Antipyrin war in Dosen von 2 bis 2.5 g ohne Wirkung, in grösseren bewirkte es eine nicht sehr bedeutende Hemmung. Natriumarsenit war ohne Einfluss (Böhm und

Schäfer¹⁾. Bromkalium zu 0.5 g hatte keine erhebliche Wirkung, zu 1.0 und 2.0 g hemmte es mässig, ebenso wie Jodkalium. Chlor-natrium zu 1.0 g schien ohne Einfluss, in grösserer Dose wirkte es hemmend; ähnlich verhielt sich Chlorkalium. Chloralhydrat unter 1.0 g war indifferent, in grösserer Dose hemmte es. Quecksilberchlorür (0.5 und 1.0 g) hemmte unbedeutend. Natriumsalicylat (2.5 und 5.0 g) hemmte sehr beträchtlich. Krystallisirtes Magnesiumsulfat und Natriumsulfat hemmten beträchtlich schon in Dosen von 2.5 resp. 2.0 g (in Uebereinstimmung mit E. Pfeiffer²⁾). Ferrum reductum (0.2 g), Eisensulfat (1.0 g) und Ferrum sesquichloratum sol. (5 Tropfen) hemmten die Verdauung beträchtlich, Eisenoxydulactat (0.3 resp. 0.5 g) und Eisenoxydeitrat (0.5 g) schien sie in einigen Fällen zu fördern, in denen eine geringe Zunahme des optischen Drehungsvermögens beobachtet wurde. (Diese Auffassung steht in Widerspruch mit den von Verfassern mit Unrecht bemängelten, durch Gewichtsanalyse festgestellten Befunden von Düsterhoff³⁾, nach denen die organischen Eisensalze (Lactat und Acetat) die peptische Bildung durch Hitze nicht coagulabeler Verdauungsproducte ganz besonders stören. Die von Verfassern bei Zusatz der organischen Eisensalze und anderer Stoffe beobachtete Zunahme des Drehungsvermögens ist vielleicht durch eine relative Zunahme der Hemi-albumose in dem Gemisch der Verdauungsproducte, also gerade durch eine Hemmung der Peptonisation zu erklären. Ref.)

Analytische Chemie.

Eine neue Methode der Zinkbestimmung von G. Lösekann und Th. Meyer (*Chem. Ztg.* 1886, 729—730). Eine mit Ammoniumhydroxyd genau neutralisirte Lösung von Zink in HCl oder H₂SO₄ liefert beim Versetzen mit Dinatriumphosphatlösung einen weissen Niederschlag von Zinkammonphosphat, welches durch Glühen in pyrophosphorsaures Zink übergeführt und als solches gewogen wird.

Freund.

¹⁾ *Verhandl. d. phys.-med. Ges. zu Würzburg.* IX. F. 3, 238, 1872.

²⁾ Ueber den Einfluss einiger Salze auf verschiedene künstliche Verdauungsvorgänge. *Mitt. d. amt. Lebensmittel-Untersuchungsanstalt zu Wiesbaden.* 1883—1884.

³⁾ *Inaug.-Dissert.* Berlin 1882.

Untersuchung über die Bestimmung des Phosphors in Stahl und Eisen von C. Meinecke (*Repert. anal. Chemie* 23, 303—313 und 24, 325—328). In einer früheren Mittheilung (*diese Berichte* XIX, Ref. 179) hat der Verfasser eine abgekürzte Methode der Phosphorsäurebestimmung durch Molybdänfällung veröffentlicht. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass diese Methode nicht nur auf Natron- und Kalkphosphate anwendbar ist, sondern dass auch bei der Analyse von Thomasroheisen, Thomasstahl und Eisenstein bei Einhaltung gewisser Bedingungen ein Niederschlag erhalten wird, in welchem das Verhältniss von Phosphor zu Molybdän = 1:12 ist. Sind organische Verbindungen in der Lösung vorhanden, so müssen dieselben durch Chromsäure zerstört werden, um eine vollständige Ausfällung des Phosphors durch Molybdäulösung zu ermöglichen. Auf einen Siliciumgehalt des Eisens ist bei dieser Methode keine Rücksicht zu nehmen. Freund.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in den Thomasschlacken von J. Klein (*Chem. Ztg.* 1886, pag. 721). Beim Aufschliessen der Schlacken mit oxydirenden Agentien wird der als Eisenphosphoret etwa vorhandene Phosphor in Phosphorsäure übergeführt und dadurch die Menge der gebundenen P_2O_5 fälschlich vermehrt. Verfasser empfiehlt daher, die Schlacken mit mässig concentrirter Salzsäure 1 Stunde lang zu kochen, wobei zufriedenstellende Resultate erhalten werden. Freund.

Ueber eine neue Benutzungsweise des Jodjodkaliums bei der Untersuchung auf Alkaloïde und besonders auf Leukomaine im Harn von Chibret und Izarn (*Compt. rend.* 102, 1172 bis 1173). Die grüne Fluorescenz, durch welche sich die Anwesenheit der Alkaloïde im Harn auf Zusatz von Jodjodkalium verräth, tritt besonders deutlich auf, wenn bei starker Beleuchtung, bei 0^0 und in gehöriger Verdünnung gearbeitet wird. Gabriel.

Bericht über Patente

von Arthur Lehmann.

Metalle. Eugene H. Cowles und Alfred H. Cowles in Cleveland (Ohio, V. S. A.). Neuerung an dem Verfahren zum Schmelzen von Erzen mittelst Elektrizität. (D. P. 35579 vom 19. August 1885. II. Zusatz zu D. P. 33672 vom 10. Juni 1885, Kl. 40¹.) Wenn man nach dem früher beschriebenen Verfahren Aluminium herstellen will, indem man durch ein Gemenge von Aluminiummineral (Korund, Kryolith, Thonerde oder dergl.) und Kohle einen elektrischen Strom leitet, so zeigt sich der Uebelstand, dass das abgeschiedene Aluminium eine beträchtliche Menge Kohle absorbiert. Um dies zu vermeiden, wird dem Gemenge ein Metallerz hinzugesetzt, oder es werden Metallstäbe (z. B. Kupfer) darin eingebettet. Das mit Hilfe des elektrischen Stromes reducirte Aluminium verbindet sich dann mit dem zu gleicher Zeit reducirten oder hinzugesetzten Metall zu einer kohlenstofffreien Legirung, die entweder als solche verwendet bzw. zur Herstellung geringwerthigerer Legirungen benutzt oder durch Amalgamiren, Auslaugen etc. auf Aluminium verarbeitet wird.

Dr. Gustav Gehring in Landshut (Bayern). Verfahren zum Ueberziehen von Metallen, Glas und Thonwaaren u. s. w. mit Farben und Metalloxyden, welche mit den nach dem Patente No. 29891 dargestellten Aluminiumpräparaten oder mit Thonerdeverbindungen versetzt sind. (D. P. 35667 vom 2. Juni 1885, Kl. 48. II. Zusatz zu D. P. 29891 vom 12. Mai 1883².) Die aufzubrennenden Farben u. s. w. werden nicht mit den gebräuchlichen Bindemitteln, sondern mit den im Hauptpatent angegebenen Aluminiumpräparaten (Mischungen von harz- und fettsaurer Thonerde mit ätherischen Oelen und Aluminium- oder Aluminiumbronzepulver) oder mit ätherischen Lösungen von harz- und fettsaurer Thonerde, denen man eventuell noch Zinnpräparate hinzugesetzt hat, angerieben; die Masse wird auf die zu decorirende Fläche aufgetragen und in der Rothglut aufgeschmolzen. Die Farben sollen so gleichmässiger, haltbarer und schöner werden als bisher.

¹) Vgl. Diese Berichte XVIII, Ref. S. 726; XIX, Ref. S. 322.

²) Diese Berichte XVIII, Ref. S. 130.

Metalloide. Charles A. Bartsch in Bridgeport, County of Fairfield, State of Connecticut, V. St. A. Ausflussrohr mit Ausgleichgefäß an Concentrationsgefässen für Schwefelsäure. (D. P. 35347 vom 19. Mai 1885, Kl. 12.) Damit sich nicht feste Theile an den Boden des Platinkessels ansetzen, wird die Säure in beständigem Strome durch den länglichen Kessel hindurch geführt; sie fließt an einer Seite zu und an der anderen Seite an der tiefsten Stelle des Kesselbodens ab. An das hier mündende Abflussrohr ist ein Behälter angeschlossen, welcher mit einem Kühlmantel umgeben ist. Der Behälter nimmt die heisse Säure auf und lässt sie in einer gewissen Höhe abfließen. Diese Höhe bestimmt zugleich den Flüssigkeitsstand im Concentrationskessel.

Alkalien. R. S. Penniman in Jenkintown, Pennsylvania, U. S. A. Ammoniumnitrat. (E. P. 1868 vom 10. Februar 1885.) Um das körnige oder fein vertheilte Nitrat vor dem Zerfliessen zu schützen und für Sprengstoffe brauchbar zu machen, werden die Körner des Nitrats mit Petroleum oder den daraus gewonnenen weichen und klebrigen Producten überzogen; diese Stoffe ersetzen dann theilweise oder ganz die sonst in die Sprengstoffmischungen einzuführenden kohlenstoffhaltigen Substanzen.

Alkalische Erden. Hugh Lee Pattinson jr. in Felling, England. Neuerung im Verfahren zur Darstellung von Baryum- und Strontiumhydroxyd. (D. P. 35680 vom 28. August 1885, Kl. 75. Zusatz zu D. P. 35213 vom 9. Januar 1885¹⁾.) Wenn man in ein warmes Gemisch von Schwefelbaryum und Manganoxyd nur so lange Luft einleitet, bis sich das Baryum als schwefligsaures oder unterschwefligsaures Baryum auszuschcheiden beginnt, und dann den Process unterbricht, so befinden sich in Lösung 2 Moleküle Baryumhydroxyd und ein Molekül Dreifach-Schwefelbaryum (BaS_3). Man filtrirt das Manganoxyd ab und lässt die Flüssigkeit erkalten. Das Baryumhydroxyd krystallisirt fast vollständig heraus; es wird durch Waschen und Abschleudern, eventuell durch Umkrystallisiren gereinigt. Die Dreifach-Schwefelbaryum haltende Mutterlauge wird eingedampft; der Rückstand wird durch Rösten in einer reducirenden Atmosphäre, eventuell mit Kohlezusatz, wieder in Einfach-Schwefelbaryum übergeführt. — Man kann bei diesem Verfahren auch das Manganoxyd ganz fortlassen, gebraucht dann aber mehr Luft. Zur Gewinnung von Strontiumhydroxyd verfährt man, wie für die Baryumverbindung angegeben ist.

¹⁾ Diese Berichte XIX, Ref. S. 124, 325.

E. K. Muspratt, Seafort Hall b./Liverpool und G. Echellmann in Widnes, Lancashire. Chlormagnesium. (E. P. 1900 vom 11. Februar 1885.) Die Erfinder haben früher ein Verfahren zur Herstellung von Kaliumchlorat mit Hilfe von chlorsaurer Magnesia (Diese Berichte XVII, Ref. S. 186, 337, 338) angegeben, welches darin besteht, dass man Magnesiamilch mit Chlor behandelt, die Flüssigkeit eindampft, um Chlormagnesium auszukristallisiren, die Mutterlauge zersetzt, indem man sie mit Chlorkalium erhitzt, und das entstehende Kaliumchlorat auskristallisiren lässt. Man erhält so eine Mutterlauge, in welche man nach Zugabe von Salzsäure Dampf einleitet, um kleine Mengen von zurückbleibendem Chlorat in Chlor und Chlorkalium zu zerlegen, und die man dann nach Neutralisirung mit Magnesia zur Gewinnung von festem Chlormagnesium eindampft. Das so erhaltene Chlormagnesium war braun gefärbt durch Eisen, welches aus den eisernen Gefässen aufgelöst wurde. Dieses Auflösen von Eisen soll nun verhindert werden, indem man 1) Magnesiumoxyd, Calciumoxyd oder Natron während des Neutralisirens hinzusetzt, oder 2) Schwefligsäure, Arsenigsäure, ein Hyposulfit oder ein anderes reducirendes Agens während des Neutralisirens hinzugiebt, oder 3) Chlorkalium oder Chlornatrium vor dem Neutralisiren hinzusetzt. Nach dieser Behandlung wird dann wie früher die Chlormagnesiumlösung eingedampft und zwar zweckmässig in gusseisernen Gefässen.

Kalk, Cement. H. Frühling in Berlin. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Trass durch Glühen von Sand oder Sandstein mit einer zur Bildung von Wasserglas unzureichenden Menge Alkali. (D. P. 36000 vom 4. October 1885, Kl. 80.) Man benetzt Sand oder Bruchstücke von Sandstein mit einer concentrirten Auflösung von kohlen-saurem Natron oder kohlen-saurem Kali in der Weise, dass 5 bis 10 Theile der genannten Salze auf je 100 Theile Sand in Anwendung kommen, erhitzt das Gemenge zur lebhaften Rothglut und wirft das glühende Product in kaltes Wasser, worauf man es nach Trennung vom Wasser zu staubfeinem Pulver vermahlt. Zur Herstellung von hydraulischem Kalk wird das Pulver mit gelöschtem Kalk gemischt.

Kunststeine. W. J. A. Donald in Hillhead, Glasgow. Feuerfestes Material. (E. P. 2775 vom 2. März 1885.) Gebrannter Bauxit, der möglichst frei von Kieselsäure, Eisen und Alkalien ist, wird mit soviel Kalkmilch gemahlen, dass eine kuetbare Masse entsteht. Zuweilen setzt man dem Bauxit eine kleine Menge ungebrannten Thones hinzu. Die so erhaltene Masse dient zur Ausfütterung von Oefen, zur Anfertigung von Ziegeln und überhaupt als feuerfestes Material für Zwecke, bei denen Kieselsäure schädlich wirkt. — Ein

anderes Material wird aus Chromerz bereitet, welches man zu Sandkorngrösse zerkleinert und dann mit Kalkmilch oder mit in Wasser angerührtem, gebranntem oder ungebranntem Bauxit zu einer knetbaren Mischung verarbeitet. Hierbei empfiehlt es sich, der Masse eine kleine Menge von faserigem Asbest oder Jute hinzuzusetzen, um sie beim Trocknen zusammenzuhalten. Dieses Material wird besonders verwendet für die Chromerzschmelzöfen und für solche Oefen, in denen die zur Chromerzschmelze erforderlichen Alkalisalze bereitet werden.

Organische Verbindungen (diverse). August Scheidel in Mailand. Darstellung von Orthonitroamidoparamethoxybenzol und Orthonitroamidoparaäthoxybenzol durch Einwirkung von Ammoniak auf Mononitrodimethylhydrochinon oder Mononitrodiäthylhydrochinon. (D. P. 36014 vom 24. September 1885, Kl. 22.) 100 Theile Mononitrodimethylhydrochinon, $C_6H_3 \cdot NO_2(O \cdot CH_3)_2$, werden mit 600 Theilen wässrigem, 33 procentigem Ammoniak im Autoklaven während 6 Stunden auf $130-140^\circ$ erhitzt. Das nach dem Erkalten auskrystallisirende Product wird durch Lösen in Säure und Neutralisiren der Lösung durch eine Base gereinigt. Es ist Orthonitroamidoparamethoxybenzol, $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot NH_2(O \cdot CH_3)$, welches aus Aetherweingeist, Wasser, Toluol und anderen Kohlenwasserstoffen krystallisirt erhalten werden kann, bei 125° schmilzt, mit Wasserdämpfen flüchtig ist und bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt. Mit starken Säuren bildet es Salze, die durch Wasser zerlegt werden. Bei der Reduction entsteht Paramethoxyorthophenylendiamin, $C_6H_3(NH_2)_2(O \cdot CH_3)$, welches mit Glyoxal condensirt Chinoxalin giebt. — Das Orthonitroamidoparaäthoxybenzol wird analog erhalten, es schmilzt bei 109° und giebt bei Reduction Paraäthoxyorthophenylendiamin.

Farbstoffe. Paul Schulze-Berge in Brooklyn, V. St. A. Verfahren zur Wiedergewinnung von Schwefelsäure-Anhydrid aus Gemengen organischer Farbstoffe und aus anderen ähnlichen Gemengen. (D. P. 35620 vom 4. August 1885, Kl. 12.) Beim Sulfuriren organischer Farbstoffe oder Substanzen bedarf man oft eines Ueberschusses von Schwefelsäureanhydrid. Dieser lässt sich aus dem Reactionsproducte nicht durch stärkeres Erhitzen austreiben, da die betreffenden sulfurirten Farbstoffe etc. sich oft in höherer Temperatur zersetzen. Das Anhydrid soll darum nach diesem Verfahren bei sehr mässiger Erwärmung im Vacuum abdestillirt werden. Der dazu dienende Apparat besteht aus einem länglichen Behälter, dessen vordere Hälfte Roste aus Dampfrohren enthält. Auf diese Roste werden flache, mit der anhydridhaltigen Flüssigkeit gefüllte Pfannen gestellt. Die hintere Hälfte des Behälters wird gekühlt

und ist so eingerichtet, dass sich das Anhydrid darin niederschlagen und sammeln kann. Mit dieser Hälfte des Behälters ist ein Gefäss verbunden. Man lässt durch den Behälter und das Gefäss Kohlensäure strömen und dann in das Gefäss Natronlauge einfließen. Dadurch wird in dem Gefäss und dem damit communicirenden Behälter ein Vacuum erzeugt. Leitet man nun Dampf in die Röhrenroste, so destillirt das Anhydrid und wird in dem kälteren Theil des Behälters condensirt.

Färberei, Zeugdruck. J. Holliday in Huddersfield, Yorkshire. Färben mit Azofarbstoffen. (E. P. 2580 vom 25. Februar 1885.) Die Azofarbstoffe werden in oder auf der Faser erzeugt durch Einwirkung von α - oder β -Naphthol auf Diazoverbindungen aus Anilin, Toluidin, Xylidin oder α - oder β -Naphthylamin (Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Amidoazoxylol) im Gemisch mit Diazoverbindungen, die aus rothen und gelben Farbstoffen der Rosanilinreihe (besonders Rosanilin, dann auch Leukanilin, Chrysanilin) bereitet sind. Man stellt zu dem Zwecke zunächst eine Lösung her, indem man eine Mischung von einem oder mehreren der genannten Amine und einem Rosanilinfarbstoff mit Salzsäure und Natriumnitrit diazotirt und den Ueberschuss von Mineralsäure neutralisirt. Statt dessen kann man auch die Amine und den Rosanilinfarbstoff einzeln diazotiren und dann zusammemischen. Die zu färbende Seide, Wolle oder geölte bzw. sonst passend gebeizte Baumwolle wird in heisses oder kaltes Wasser getaucht, welches β -Naphthol gelöst bzw. suspendirt enthält und, wenn sie gut damit imprägnirt und ausgerungen ist, in die geeignet verdünnte Lösung der Diazoverbindungen (z. B. von α -Naphthylamin und Rosanilin) getaucht und darin ungezogen. Es bildet sich dann der Farbstoff auf der Faser. Man kann auch zu der Lösung der Diazoverbindungen frisch gefälltes β -Naphthol hinzusetzen und dann schnell die Faser einbringen. Ebenso kann man auch die Faser zuerst in die Lösung der Diazoverbindungen und dann mit einer kalten alkalischen Lösung des β -Naphthols behandeln.

Zucker. B. Wackenroder in Cöthen, Anhalt. Verfahren zur Darstellung von Calciumsaccharat, Magnesia, Thonerde und Ammoniak aus Baryumsaccharat mittelst der betreffenden Sulfate. (D. P. 35739 vom 4. December 1885. Kl. 75. Zusatz zu D. P. 30205 vom 13. Juni 1884¹⁾). Baryumsaccharat wird in Wasser suspendirt und mit einem geringen Ueberschuss von fein gemahlenem Gyps oder präcipitirtem Calciumsulfat circa 10 Minuten gekocht. Es bildet sich Baryumsulfat und eine Lösung von Calcium-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, Ref. S. 38.

trisaccharat. Die letztere wird abfiltrirt und entweder mittelst Kohlensäure direct auf Zucker und kohlensauren Kalk verarbeitet oder bei der Scheidung dem Rübensaft anstatt des gelöschten Kalkes hinzugesetzt. — Setzt man Magnesiumsulfat oder schwefelsaure Thonerde in geringem Ueberschuss zu in Wasser suspendirtem Baryumsaccharat und kocht kurze Zeit, so entsteht ein Niederschlag von Baryumsulfat und Magnesia oder Thonerde, welcher von der Zuckerlösung abfiltrirt wird. — Kocht man das Baryumsaccharat mit schwefelsaurem Ammoniak, so entsteht ein Niederschlag von Baryumsulfat, es entwickelt sich Ammoniak und Zucker bleibt in Lösung. — In den beiden letzten Fällen wird die Zuckerlösung, welche etwas überschüssiges Sulfat enthält, mit Kalkmilch versetzt, wobei neben Gyps sich Magnesiahydrat, Thonerde bezw. Ammoniak bilden.

La société nouvelle de raffineries de sucre de St. Louis in Marseille (Frankreich). Reinigung von Zuckerlösungen. (E. P. 2724 vom 28. Februar 1885.) Die Flüssigkeiten werden durch Behandeln mit Zinnoxid gereinigt und entfärbt. Sie werden hierbei entweder einige Minuten mit dem Oxyd gekocht oder besser zunächst mit einem Zinnsalz und dann heiss mit dem Hydroxyd oder Carbonat eines Alkalis oder einer alkalischen Erde versetzt. Man wendet zweckmässiger Weise eine Basis an, welche ein unlösliches Salz mit der Säure des Zinnsalzes bildet. Der Farbstoff wird mit dem Zinnoxid niedergeschlagen, und die Syrupe u. s. w. sind nach der Filtration fast farblos.

Nahrungsmittel. E. Merck in Darmstadt. Verfahren zur Darstellung von Pepton aus Nucleoproteinen. (D. P. 35724 vom 6. October 1885, Kl. 53.) Als Nucleoproteine werden Stoffe bezeichnet, welche bei geeigneter Spaltung in Nuclein und in Eiweiss bezw. Pepton zerfallen. Solche Stoffe sind das Vitellin des Eigelbs, sowie das Casein der Milch. Dieselben werden nach 3 Methoden gespalten. 1) Das Nucleoprotein wird mit Wasser unter Druck auf 150 bis 170° erhitzt, bis die Menge des abgespaltenen Nucleins sich nicht weiter vermehrt. Das Nuclein wird abfiltrirt. Die Lösung enthält Caseinpepton, welches nach D. P. 29714¹⁾ daraus abgeschieden wird. 2) Das Nucleoprotein wird mit verdünnter Natronlauge (z. B. von 0.1 pCt.) bei 80 bis 90° so lange digerirt, bis der nach Neutralisation mit Säure auftretende Nucleinniederschlag sich nicht weiter vermehrt. Die alkalische Lösung wird dann neutralisirt; nach der Filtration wird die Lösung wie bei 1 auf Pepton verarbeitet. 3) Das Nucleoprotein wird mit Wasser oder einprocentiger Kalilauge bei 40°

¹⁾ Diese Berichte XVII, Ref. S. 625.

digerirt und dann mit einem Ferment, welches in alkalischer Lösung peptonisirend wirkt, z. B. mit Trypsin (Pankreasferment) längere Zeit auf 40° erwärmt. Man neutralisirt mit Säure, filtrirt das Nuclein ab und gewinnt aus der Lösung das Pepton wie bei 1.

Gerberei. J. S. Billwiller in St. Gallen (Schweiz). Verfahren zum Gerben von Häuten, indem man dieselben vor dem Durchgerben mit vegetabilischen Gerbstoffen mit Lösungen von Thonerdesulfat und Natriumbicarbonat behandelt. (D. P. 36015 vom 8. December 1885, Kl. 28.) Die in bekannter Weise eingeweichten, enthaarten und rein gemachten Häute werden abwechselnd mit verdünnten Lösungen von schwefelsaurer Thonerde und Natriumbicarbonat behandelt. Diese Operation muss mehrfach wiederholt werden. Wendet man jedoch eine möglichst neutrale Lösung von schwefelsaurer Thonerde an, so kann man mit concentrirteren Lösungen arbeiten, und es genügt dann eine einmalige Behandlung mit je einer Lösung. Die so geschwellten und im Innern mit Thonerdehydrat erfüllten Häute werden durch schnelles Waschen mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser von dem auf der Hautoberfläche abgeschiedenen Thonerdehydrat befreit und hierauf in Gerbstoffbrühen ausgegerbt. Dadurch, dass sich das Thonerdehydrat mit einem Theil des Gerbstoffes zu gerbsaurer Thonerde verbindet, wird der Gerbeprocess sehr beschleunigt.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Dissociation der Hydrate des Kupfersulfates von H. Lescoeur (*Compt. rend.* 102, 1466). Nach den Beobachtungen des Verfassers kann man drei verschiedene Hydrate des Kupfersulfates mit verschiedener Dissociationsspannung unterscheiden, nämlich $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Diese drei Hydrate gehorchen dem Debray'schen Gesetze. Die widersprechenden Angaben von Naumann und Müller-Erzbach werden dadurch erklärt, dass der physikalische Zustand des Salzes bei den Versuchen nicht genügend berücksichtigt worden sei.

Horstmann.

Ueber die Selenverbindungen der alkalischen Erdmetalle von Ch. Fabre (*Compt. rend.* 102, 1469). Selenbaryum, Selenstrontium und Selencalcium wurden durch Einwirkung von Wasserstoff auf die betreffenden Seleniate bei dunkler Rothgluth erhalten. Die reinen Verbindungen sind weiss; sie verändern sich aber sehr leicht an der Luft und werden roth. In Wasser sind dieselben wenig löslich und nach dem Belichten zeigen sie nicht die Erscheinungen der Phosphorescenz, welche man an den entsprechenden Schwefelmetallen beobachtet. — Die drei Verbindungen wurden in dem Calorimeter in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und dabei folgende Wärmemengen gemessen:

(BaSe, 2HClaq) . . .	33.90 Cal.
(SrSe, 2HClaq) . . .	33.64 »
(CaSe, 2HClaq) . . .	34.8 »

Die Bildungswärmen, welche sich nach diesen Daten berechnen lassen, sind nicht weit verschieden von denjenigen der entsprechenden Schwefelverbindungen.

Horstmann.

Ueber die Ursache des periodischen Gesetzes und die Natur der chemischen Elemente von Th. Carnelley (*Chem. News* 53, 157; vergl. diese Berichte XIX, Ref. 281).

Horstmann.

Ueber die elektrische Leitungsfähigkeit von Gemischen neutraler Salze von E. Bouty (*Compt. rend.* 103, 39). Der Verfasser zeigt, dass das Leitungsvermögen einer Lösung, welche mehrere

neutrale Salze gelöst enthält, merklich gleich ist der Summe der Leitungsfähigkeiten, welche die einzelnen Salze für sich allein in Lösung zeigen, vorausgesetzt, dass man sich auf Lösungen beschränkt, welche im Ganzen dieselbe Anzahl von Salzmolekülen in einem Liter Wasser gelöst enthalten und dass keine chemische Einwirkung stattfindet, also namentlich bei Salzen mit derselben Säure oder derselben Base (Kalium- und Bleinitrat, Kupfer- und Zinksulfat, verschiedene Kaliumsalze). — Kalium- und Zinksulfat, welche ein Doppelsalz bilden können, folgen der Regel nur bei grosser Verdünnung, während sich bei etwas stärkeren Concentrationen die partielle Bildung des Doppelsalzes in der Lösung durch eine Verminderung des Leitungsvermögens fühlbar macht. — Gleich zusammengesetzte Gemische von Zinksulfat und Kaliumnitrat einerseits, und Zinknitrat und Kaliumsulfat andererseits, haben merklich gleiches Leitungsvermögen. Die beobachteten Werthe weisen darauf hin, dass sich jedesmal durch Umsetzung die vier möglichen Salze in bestimmtem Verhältnisse gebildet haben; der Betrag der Umsetzung kann aus dem beobachteten Leitungsvermögen berechnet werden. Man hat hier ein neues Mittel, um die Vorgänge in solchen Salzlösungen zu verfolgen (vergl. Emil Klein, *diese Berichte* XIX, Ref. 195).

Horstmann.

Ueber die Zersetzung des Eisenchlorids durch Wasser von G. Poussereau (*Compt. rend.* 108, 42). Der Verfasser benutzt gleichfalls das elektrische Leitungsvermögen, um die Veränderungen zu verfolgen, welche verdünnte Lösungen von Eisenchlorid beim Erwärmen erfahren.

Horstmann.

Ueber den Wärmewerth der Umwandlung des glasigen in das metallische Selen von Ch. Fabre (*Compt. rend.* 108, 53). Es ist bekannt, dass das glasartige Selen unter Wärmeentwicklung leicht in die metallische Modification übergeht, wenn dasselbe auf ca. 97° erhitzt wird. Der Verfasser versuchte die Menge der entwickelten Wärme zu messen, indem er die Umwandlung im Calorimeter hervorrief. Die Erhitzung wurde dabei durch Vermischen von Wasser und Schwefelsäure bewirkt. Es ergab sich die Transformationswärme = 5.58 Cal. für ein Atomgewicht Selen. — Zur Controle wurden ferner die beiden Modificationen des Selen durch Brom in Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Bromwasser aufgelöst. Das glasartige Selen entwickelte dabei pro Atomgewicht 5.76 Cal. mehr als das metallische, in guter Uebereinstimmung mit der zuerst bestimmten Zahl.

Horstmann.

Ueber die Bildungswärme des Selenwasserstoffs von Ch. Fabre (*Compt. rend.* 108, 131). Um die Bildungswärme des Selenwasserstoffs zu erfahren, wurde derselbe durch Eisenchlorid, durch Wasserstoffhyperoxyd und durch wässrige Lösung von seleniger Säure im Calorimeter zersetzt. Die drei Reactionen gaben gut überein-

stimmende Zahlen, deren Mittelwerth ist: $(\text{Se}, \text{H}_2) = 18.88 \text{ Cal.}$ — Diese Zahl gilt für glasartiges Selen und für die gasförmige Verbindung. Die Lösungswärme des Selenwasserstoffs beträgt $= 9.26 \text{ Cal.}$ für SeH_2 .

Horstmann.

Ueber die Aequivalenz von chemischer Energie und Stromenergie von H. Jahn (*Ann. Phys. Chem.* N. F. XXVIII, 491). Als Fortsetzung der in *diesen Berichten* XIX, Ref. 381 erwähnten Untersuchung hat Verfasser auch die Combinationen Silber, Silbernitrat, Bleinitrat, Blei und Silber, Silbernitrat, Kupfernitrat, Kupfer eingehend untersucht, mit demselben Erfolg wie in den früheren Fällen.

Horstmann.

Ueber die galvanische Polarisation von H. Jahn (*Ann. Phys. Chem.* N. F. XXVIII, 498). Die Mittheilung beschäftigt sich mit dem Zusammenhang zwischen der elektromotorischen Kraft der Polarisation bei der Elektrolyse, der Zersetzungswärme des Elektrolyten und den secundär auftretenden Wärmemengen.

Horstmann.

Bildungswärme der Pikrate von Tschelzow (*Ann. chim. phys.* 6. Ser., VIII, 233). Ausführliche Mittheilung über die bereits in *diesen Berichten* XVIII, Ref. 521 erwähnte Arbeit.

Horstmann.

Ueber die Bildungswärme einiger Phtalate von A. Colson (*Ann. chim. phys.* 6. Ser., VIII, 282). Siehe *diese Berichte* XVIII, Ref. 523.

Ueber die Einwirkung des Kaliumsulfats auf Metallphosphate bei hoher Temperatur von H. Grandeau (*Ann. chim. phys.* 6. Ser., VIII, 193). Siehe *diese Berichte* XVIII, Ref. 371.

Ueber zwei verschiedene Zustände des schwarzen Kupferoxyds von Joannis (*Compt. rend.* 102, 1161). Das Kupferoxyd besitzt, wie verschiedene andere Metalloxyde, ungleiche Eigenschaften, je nachdem es bei niedriger oder hoher Temperatur dargestellt ist. Der Unterschied zeigt sich nach des Verfassers Beobachtungen auch an der Bildungswärme. Das Kupferoxyd wurde durch eine Lösung von Jodammonium in Chlorwasserstoff zersetzt; die Reaction verläuft rasch genug für eine calorimetrische Messung. Das durch Glühen von Azotat oder Sulfat erhaltene Oxyd ergab dabei im Mittel 16.12 Cal. für CuO . Kupferoxyd jedoch, welches bei niedriger Temperatur dargestellt und bei 440° getrocknet war, ergab 18.22 Cal. Es besteht also ein Unterschied von 2.1 Cal. für CuO in der Bildungswärme der beiden Modificationen. — Das bei niedriger Temperatur entstandene Oxyd hielt im leeren Raum bei gewöhnlicher Temperatur oder selbst bei 110° nach 33 Tagen noch eine gewisse Menge Wasser fest und gab alsdann bei der Zersetzung etwas weniger Wärme ab.

Horstmann.

Ueber die thermische Ausdehnung einiger Flüssigkeiten bei verschiedenen Drucken von Giovan Pietro Grimaldi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rend.* 1886, 231—238). In einem Apparat, dessen

[38*]

Construction in der Originalabhandlung genau beschrieben ist, werden in obiger Beziehung untersucht: Aether, Chloroform und Amylwasserstoff. Aus den gefundenen Daten ergibt sich, dass die Ausdehnung dieser Flüssigkeiten mit der Temperatur, besonders wenn dieselbe über den Siedepunkt bei normalem Druck steigt, ausserordentlich zunimmt gemäss den Untersuchungen von Drion, Hirn und Avenarius. Es ergibt sich ferner, dass bei einer bestimmten Temperatur t die Ausdehnung von 0° — t° mit dem Wachsen des Druckes abnimmt und dass diese Abnahme besonders beim Aether dem Druck genau proportional ist.

Dennstedt.

Ueber die von Dupré gefundene theoretische Beziehung zwischen dem Volumen, der Temperatur und den Ausdehnungs- und Compressibilitäts-Coëfficienten der Körper von Giovan Pietro Grimaldi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rndct. 1886, 238—243*). In seiner mechanischen Wärmetheorie hat Dupré die folgenden Gleichungen aufgestellt:

$$A = 10333 (274 + t) \frac{\alpha}{\beta} \text{ und } A = a A^2, \text{ die sich leicht zu der dritten}$$

$$K = \frac{T \alpha V^2}{\beta} \text{ reduciren lassen. — } T = \text{absolute Temperatur, } V = \text{Volumen}$$

der Flüssigkeit bei T und dem Druck p (wenn das Volumen bei $0^{\circ} = 1$ ist), α = wahren Ausdehnungscoëfficienten beim Druck p , β = dem Compressibilitätscoëfficienten bei T , und K ist eine Constante, die allein von der Natur des Körpers abhängt. Verfasser

zeigt, dass die Formel Dupré's geändert werden muss in $K = \frac{T \alpha V}{\beta}$,

welche der Wahrheit näher kommt. — An seinen experimentellen Daten, die sich auf Aether, Chloroform und Amylwasserstoff beziehen, weist der Verfasser nach, dass die abgeänderte Gleichung für einige Flüssigkeiten allerdings genügt, für andere aber Werthe giebt, die mit der Temperatur abnehmen. Diese Abweichungen können wahrscheinlich auf die physikalische Dissociation zurückgeführt werden, die einige Flüssigkeiten bei erhöhter Temperatur erleiden.

Dennstedt.

Ueber die experimentelle Bestätigung einiger von Heen in seiner Theorie der Flüssigkeiten aufgestellten theoretischen Gleichungen von Giovan Pietro Grimaldi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rndct. 1886, 244—247*). Die von Heen aufgestellten Hypothesen lauten:

1. Wenn durch die Wirkung der Wärme eine Flüssigkeit ausgedehnt wird, so entspricht gleicher Temperaturzunahme gleiche Ausdehnungsarbeit.

2. Die Moleküle der Flüssigkeiten ziehen sich gegenseitig umgekehrt der n^{ten} Potenz der Entfernung an. Seine theoretischen Deductionen mit dem Experiment vergleichend findet Heen $n = 7$.

Aus seinen Versuchen schliesst der Verfasser, dass eine dieser Hypothesen oder auch beide nicht für alle Flüssigkeiten allgemein gültig seien.

Demstedt.

Ueber die chemische Affinität von G. de Franchis (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rend.* 1886, 206—210 und 228—231). Der Verfasser giebt den mathematischen Beweis, dass Cohäsion und Adhäsion in nichts von der Affinität verschieden, sondern vielmehr als Kräfte zu betrachten sind, sich ableitend aus gleicher Ursache, die nur sich verschieden manifestirt je nach den verschiedenen Bedingungen und den verschiedenen Körpern, auf welche sie wirkt. Die beiden Abhandlungen geben eine Probe aus dem demnächst erscheinenden Werk des Verfassers: Ueber die wahrscheinliche Constitution der Materie.

Demstedt.

Untersuchungen über einige krystallisirte Arseniate von Coloriano (*Bull. soc. chim.* 45, 709). Wird metallisches Zink mit überschüssiger wässriger Arsensäure behandelt, die filtrirte Lösung mit Wasser verdünnt und gekocht, so scheidet sich eine weisse Gallerte ab, welche durch fortgesetztes Kochen nach und nach fast ganz krystallisch wird und ortho- oder klinorhombische Prismen bildet. Dieselben beginnen über Schwefelsäure Wasser zu verlieren und werden bei 170° vollkommen entwässert. Die Analyse führt zur Zusammensetzung $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{ZnO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{ZnHAsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Durch lange fortgesetztes Kochen mit Wasser geht das Salz in die basische Verbindung $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{ZnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ über, welche als Adamin natürlich vorkommt. (Demel will das erstere Salz durch Behandeln mit kaltem Wasser in die Verbindung $(\text{As}_2\text{O}_5)_3 \cdot 5\text{ZnO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ übergeführt haben.) — Aus Mangancarbonat und wässriger Arsensäure erhält man eine Lösung, welche durch Kochen mit Wasser eine rosafarbige Gallerte ausscheiden lässt, die sich in prismatische Krystalle umwandelt. Dieselben sind entsprechend dem Zinksalze nach der Formel $\text{Mn} \cdot \text{H} \cdot \text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt und werden durch Einwirkung von kochendem Wasser in prismatische Krystalle des Salzes $(\text{As}_2\text{O}_5)_2 \cdot 5\text{MnO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ umgewandelt. Dieselbe Umwandlung geht in geschlossenen Röhren bei 150° vor sich, doch enthält das hierbei gewonnene basische Salz nur 2 Moleküle Wasser. — Aus der Lösung des Kupfercarbonates in wässriger Arsensäure scheiden sich beim Stehen in der Kälte durchsichtige, glänzende, blaue Blättchen der Verbindung $\text{Cu} \cdot \text{H} \cdot \text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ab, welche durch kochendes Wasser in Olivenit, die dem Adamin entsprechende Verbindung umgewandelt werden.

Schertel.

Ein basisches Arseniat des Kupfers von Coloriano (*Bull. soc. chim.* 45, 707—709). Erhitzt man metallisches Kupfer mit einer Lösung von Arsensäure (2 g Cu, 4.5 g As_2O_5 in 30 ccm Wasser) in geschlossener Röhre auf 180—200°, so erhält man nach 18 Stunden

einen reichlichen Absatz von krystallischem Kupfersalz untermischt mit Krystallen von arseniger Säure. Das Salz, welches zu Gruppen verwachsene Prismen darstellt, ist nach der Formel $3\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ zusammengesetzt. — Ein in der Natur vorkommendes gewässertes Kupferarseniat $(\text{CuOH})_3\text{AsO}_3$ (Abichit) beginnt erst bei 290° Wasser zu verlieren und kann erst bei der Temperatur des kochenden Schwefels völlig entwässert werden.

Schertel.

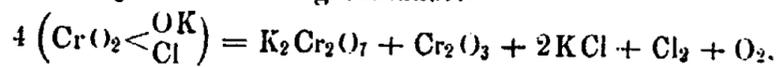
Methode zur Darstellung des Kupferchlorürs von Cavazzi (*Gazz. chim.* 16, 167—168). Man löst 4 g Kupfervitriol und 2 g unterphosphorigsaures Natrium in ca. 50 g Wasser, dem man 30 Tropfen rauchende Salpetersäure zufügt. Beim Erwärmen auf $60-70^\circ$ scheidet sich Kupferchlorür ab. Man kühlt ab, filtrirt, wäscht mit angesäuertem Wasser (8 Tropfen concentrirter Salzsäure in 100 ccm Wasser) dann mit absolutem Alkohol und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure. Die Bildung geschieht nach der Gleichung: $2\text{CuCl}_2 + \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{HCl} + \text{Cu}_2\text{Cl}_2$.

Dennstedt.

Ueber die Löslichkeit von Silberchromat in Ammoniumnitrat von R. Forbes Carpenter (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 5, 286). Ammoniumnitrat löst Silberchromat in der Wärme in beträchtlicher Menge; aus der Lösung krystallisirt das Chromat beim Abkühlen in schönen nadelförmigen Krystallen. Das Lösungsvermögen des kalten Nitrates ist für bereits fertig gebildetes, nicht im Entstehungszustande befindliches Chromat schwach, aber immerhin bedeutend genug, um eine gelbe Lösung zu erzielen. Aehnlich verhält sich Kaliumnitrat, Natriumnitrat dagegen löst in der Wärme nicht mehr von dem Silberchromat, als reines Wasser.

Schertel.

Ueber die Zersetzung des chlorechromsauren und fluorchromsauren Kaliums durch die Wärme von A. C. Oudemans (*Rec. trav. chim.* 5, 2, pag. 111—117). In einigen Lehrbüchern findet sich die Angabe, dass getrocknetes chlorechromsaures Kali beim Erhitzen auf 100° seinen ganzen Chlorgehalt abgebe. Der Verfasser hat diese Reaction einer genauen Prüfung unterzogen, indem er eine gewogene Menge des Salzes in einem Kolben erhitzte und die austretenden Gase, nachdem sie mehrere, Jodkaliumlösung enthaltende Apparate passirt, in einer mit Natronlauge gefüllten Glocke auffing. Die erhaltenen Resultate lassen den Schluss zu, dass die Zersetzung im Sinne folgender Gleichung stattfindet:



Der Verfasser weist zum Schluss darauf hin, dass das fluorchromsaure Kalium sich in analoger Weise zerlegt und dass man diesen Weg einschlagen könnte, um freies Fluor darzustellen. Freund.

Ueber Krystallwasser enthaltende Salze von E. M. Farrer und S. U. Pickering (*Chem. News* 58, 279). Die Verfasser haben

gefunden, dass eine ganze Anzahl Salze kleine Mengen von Krystallwasser zurückhalten, selbst wenn man sie längere Zeit auf eine Temperatur von über 200° erhitzt. Das Chlorid des Mangans sowie die einiger anderer Metalle erleiden dabei eine partielle Oxydation. Freund.

Zur Constitution der Platinbasen von S. M. Jörgensen (*Journ. pr. Chem.* [2], 33, 489—538). Die Metallammoniate sind von Vielen früher als Ammoniumbasen aufgefasst worden, unter der Annahme, dass das Radikal-Ammonium fähig sei den Wasserstoff zu vertreten, und dass das Chlorid von Reiset's erster Basis als $\text{Pt} \cdot 2[\text{NH}_2(\text{NH}_4)\text{A}]$ betrachtet wurde. Blomstrand hat diese Anschauung durch seine Auffassung (*Chemie der Jetztzeit* S. 409 und *diese Berichte* X, 46) wohl fast ganz verdrängt, dieselbe wird aber auch experimentell widerlegt, durch die Darstellung von Verbindungen, welche den Ammoniaksalzen völlig entsprechen, aber mittelst dreifach substituierter Ammoniate erhalten sind. Dazu wurde das Pyridin gewählt, weil es an Stelle der drei Wasserstoffatome des Ammoniaktes einen trivalenten Atomcomplex enthält. Es ergab sich, dass auch das Silbernitratammoniak und das Cupriddiaminsulfat vollständige Analoga in Pyridinverbindungen besitzen und sonach, Olding's Annahme (*Chem. News* 1870, 269) entgegen, den Platinbasen entsprechend constituirt sein müssen.

I. Silberpyridinsalze. Silberpyridinnitrat. a) $\text{Ag} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{NNO}_3$. Man löst Silbernitrat in wenig Wasser, versetzt mit 4 Molekülen Pyridin, hierauf mit Weingeist und dann mit reichlichem Aether. Es entsteht ein schneeweisser, voluminöser Niederschlag von langen, dünnen Nadeln des gesuchten Salzes, welches mit Aether gewaschen und neben Vitriolöl getrocknet wird. Das Salz ist luftbeständig, schmilzt bei 87° und verliert bei 100° langsam alles Pyridin. Silbernitrat bleibt als Rückstand. — b) $[\text{Ag}, 3\text{Pyr}]\text{NO}_3$. 5 Theile Silbernitrat werden unter leichtem Erwärmen in 10 Theilen Pyridin gelöst. Nach 24 Stunden hat sich eine reichliche Menge grosser, schlecht ausgebildeter Krystalle abgeschieden, welche wiederholt zwischen Papier ausgepresst werden. Das Salz verliert neben Schwefelsäure langsam 1 Molekül Pyridin und geht in a) über.

II. Cupridpyridinsalze. Cupridpyridinsulfat, $(\text{Cu}, 4\text{Pyr}) \cdot \text{SO}_4$. Eine kalt gesättigte Lösung von Kupfervitriol färbt sich mit Pyridin tief blau und setzt auf reichlichen Zusatz des letzteren einen tiefblauen krystallinischen Niederschlag — kreuzweise verwachsene Pyramiden mit verschiedenen Dom- und Pyramidenflächen — ab. Trocken gesogen, mit Pyridin gewaschen und neben Schwefelsäure getrocknet, bleibt es unverändert in geschlossenen Gefässen, verliert aber an der Luft sehr schnell Pyridin unter Aufnahme von Wasser. Durch Erhitzen auf 150° wird es zu wasserfreiem Kupfervitriol. — Cupridipyridindithionat, $(\text{Cu}, 4\text{Pyr}) \cdot \text{S}_2\text{O}_6$. 5 g Kupfervitriol werden in 50 ccm kaltem Wasser gelöst und mit 7 g Pyridin ver-

setzt und die tiefblaue Flüssigkeit mit 5.5 g Natriumdithionat in kalt gesättigter Lösung gefällt. Prächtigt blauer und schön glänzender Niederschlag von rhombischen Tafeln. In geschlossenem Gefässe bleibt das Salz lange unverändert.

III. Platinopyridinsalze. Platosemidipyridinchlorid, $\text{Pt} \begin{smallmatrix} < \\ \text{Pyr} \cdot \text{Pyr} \cdot \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$. 10 g reines Natriumplatinchlorür in 100 ccm kaltem

Wasser gelöst werden mit 3.7 g Pyridin in 25 ccm Wasser versetzt. Die langsam fortschreitende Ausfällung ist in 24 Stunden vollendet. Das krystallische, schwefelgelbe Salz erscheint unter dem Mikroskop als Aggregat rhomboidaler Tafeln. Es ist analog mit Peyrone's Chlorid gebildet und isomer mit Platosopyridinchlorid, $\text{Pt} \begin{smallmatrix} < \\ \text{Pyr} \cdot \text{Cl} \\ \text{Pyr} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$. Dieses wird dargestellt, indem man zuerst Platosemidipyridinchlorid mit Pyridin und Wasser in einer bedeckten Flasche

auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln erwärmt, die farblose Lösung von Platodipyridinchlorid auf dem Wasserbade eindampft und 24 Stunden bei 100° trocknet. Der blassgelbe Rückstand ist die gesuchte Verbindung. Dieselbe entsteht auch durch mehrstündiges Erhitzen des Platodipyridinchlorids mit concentrirter überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbade. Das sehr schwer lösliche Salz krystallisirt in sternförmigen Aggregaten spitzgezahnter Nadeln. Platosemidipyridinchlorid wird aus kochender Lösung durch Wasserstoffplatinchlorid in gelben, spitzen x-förmigen Aggregaten gefällt. Mit verdünnter Bromwasserstoffsäure liefert dasselbe einen krystallischen, hellgelben Niederschlag; Platosopyridinchlorid wird durch Wasserstoffplatinchlorid als feinkörniger Niederschlag, durch Bromwasserstoffsäure als weisslicher Niederschlag gefällt. Beide Verbindungen liefern beim Lösen mit verdünntem Ammon isomere aber nicht identische Platodiaminsalze. —

Platodipyridinchlorid, $\text{Pt} \begin{smallmatrix} < \\ \text{Pyr} \cdot \text{Pyr} \cdot \text{Cl} \\ \text{Pyr} \cdot \text{Pyr} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Werden die

beiden beschriebenen isomeren Verbindungen auf dem Wasserbade mit wässrigem Pyridin erwärmt, so entstehen farblose Lösungen von Platodipyridinchlorid. Man lässt dieselben über Vitriolöl verdunsten; die Krystallisation erfolgt erst aus sehr concentrirter Lösung und liefert schöne, glänzende Rhomboëder. Als weisses Krystallpulver erhält man die Verbindung, wenn man die Lösung erst mit absolutem Weingeist und dann in Antheilen mit reichlichem Aether versetzt. Das Salz verwittert neben Schwefelsäure, nimmt aber in feuchter Luft alles Wasser wieder auf. Wasserstoffplatinchlorid fällt eine gelbe Gallerte, welche sich beim Stehen in orangerothe Krystalle verwandelt. Mit concentrirter Bromwasserstoffsäure erhält man farblose, diamantglänzende, mit Jodkalium farblose, rhombische Tafeln, mit Natriumdithionat lange Nadeln. Wird die mit Salzsäure stark angesäuerte Lösung des Platodipyridinchlorids mit etwas mehr Kaliumpermanganat versetzt, als zur Oxydation des Platosum zu Platin nöthig ist und dann mit

überschüssiger Salzsäure gekocht, so erhält man einen Niederschlag von gelbem, undeutlich krystallischem Chloroplatinpyridinchlorid $\text{Cl}_2 \cdot (\text{Pt}, \text{Pyr}_2) \cdot \text{Cl}_2$. — Platodipyridinchlorid wird durch Kaliumplatinchlorür als chamoisfarbiger Niederschlag von Platodipyridinchlorid — Platinchlorür $\text{Pt} \left\langle \begin{array}{l} \text{Pyr} \cdot \text{Pyr} \cdot \text{Cl} \\ \text{Pyr} \cdot \text{Pyr} \cdot \text{Cl} \end{array} \right\rangle \text{PtCl}_2$ gefällt. —

Platopyridinamminchlorid α , $\text{Pt} \left\langle \begin{array}{l} \text{Pyr} \cdot \text{Pyr} \cdot \text{Cl} \\ \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \end{array} \right\rangle$ wird erhalten durch Lösen des Platosemidipyridinchlorides in heissem verdünntem Ammoniak und von Platosemidiamminchlorid in heissem wässrigem Pyridin. Durch Versetzen mit absolutem Alkohol und dann mit Aether wird das Salz gefällt. Wird die frisch bereitete, noch heisse alkalische Lösung mit concentrirter Salzsäure im Ueberschuss vermischt und unter Verhinderung des Luftzutrittes auf dem Wasserbade anhaltend erwärmt, so scheiden sich gelbe Nadeln von

Platosopyridinamminchlorid $\text{Pt} \left\langle \begin{array}{l} \text{Pyr} \cdot \text{Cl} \\ \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \end{array} \right\rangle$ aus. Wird die Mutterlauge dieser Verbindung in einer flachen Schale bei freiem Luftzutritte erwärmt, so tritt Oxydation ein und dunkelbraune, stark dichroitische Prismen von Diplatinpyridinamminchlorid $\text{Cl}_2 \cdot (\text{Pt}_2, 2\text{Pyr}, 2\text{NH}_3) \text{Cl}_4$ treten auf. Versetzt man die alkalische Lösung von

$\text{Pt} \left\langle \begin{array}{l} \text{p} \cdot \text{p} \cdot \text{Cl} \\ \text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \end{array} \right\rangle$ (p = Pyridin, a = NH_3) erst mit überschüssiger Salzsäure und dann mit Kaliumpermanganat und erhitzt im Wasserbade, so erhält man citrongelbe Nadeln von Chloroplatinpyridinamminchlorid $\text{Cl}_2 \cdot \text{Pt} \left\langle \begin{array}{l} \text{p} \cdot \text{Cl} \\ \text{a} \cdot \text{Cl} \end{array} \right\rangle$. — Wird die alkalische Lösung des

Platopyridinamminchlorides heiss mit concentrirter Salzsäure übersättigt und in heisses wässriges Kaliumplatinchlorür einfiltrirt, so krystallisiren centimeterlange, flache, prächtig glänzende, carmoisinrothe Nadeln von Platopyridinamminchlorid α mit Platinchlorür

$\text{Pt} \left\langle \begin{array}{l} \text{p} \cdot \text{p} \cdot \text{Cl} \\ \text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \end{array} \right\rangle \text{PtCl}_2$. — Platopyridinamminchlorid β , $\text{Pt} \left\langle \begin{array}{l} \text{Pyr} \cdot \\ \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \\ \text{Pyr} \cdot \text{Cl} \end{array} \right\rangle \text{H}_2\text{O}$. 1. Man löst Platosopyridinchlorid unter fleissigem

Schütteln in verdünntem Ammoniak im Wasserbade, lässt das freie Ammoniak in starkem Luftzuge verdunsten, säuert die Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure an und fällt mit dem 3—4fachen Volumen Weingeist von 95° Tr. — 2. Man löst Platosamminchlorid in verdünntem Pyridin und fällt wie oben. Nach beiden Methoden erhält man das gleiche Salz als schneeweisses Krystallpulver, welches unter dem Mikroskope mannichfach verwachsene Prismen zeigt. Es ist leicht löslich in kaltem Wasser, und verliert bei 100° das Krystallwasser. Mit Wasserstoffplatinchlorid bildet es einen blassgelben Niederschlag farrenkrautähnlicher Aggregate, mit concentrirter Bromwasserstoffsäure weisse garbenförmige Aggregate, mit Jodkalium farb-

lose, mit Jod in Jodkalium feine braune Nadeln. Wurde das nach 1. dargestellte Salz mit viel überschüssiger Salzsäure einige Stunden im Wasserbade erhitzt, so erhielt man einen gelben Niederschlag, der ein Gemenge von Platosopyridinchlorid und Platosamminchlorid darstellte. Ganz ebenso verhielt sich das nach 2. erhaltene Salz. Mit Permanganat und Salzsäure chlorirt und mit Ueberschuss von Salzsäure gekocht liefern beide Salze gelbes, schwer lösliches $\text{Cl}_2 \cdot (\text{Pt}, \text{p}_2) \text{Cl}_2$ und gelbe oktaëdrische Krystalle von Platinamminchlorid $\text{Cl}_2 \cdot \text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a} \cdot \text{Cl} \\ \text{a} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$. — Kaliumplatinchlorür fällt aus kalter wässriger Lösung des β -Platopyridinamminchlorides einen voluminösen chamoisfarbigen Niederschlag von $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{p} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \\ \text{a} \cdot \text{p} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}, \text{P} + \text{Cl}_2$, welcher aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, in gelbrothen, unregelmässig ausgebildeten Prismen erscheint. — Aus dem Umstande, dass Platosemidiamminchlorid durch Behandeln mit Pyridin und Platosemipyridinchlorid durch Behandeln mit Ammoniak eine und dieselbe Verbindung liefern und dass Platosamminchlorid mit Pyridin und das entsprechende Pyridinsalz mit Ammoniak ein und dasselbe Platodiamminsalz ergeben, welches jedoch von dem ersteren durchaus verschieden ist, ist zu schliessen, dass die Isomerie von Peyrone's Chlorid und Reiset's zweitem Chloride nicht auf verschiedenartigen Valenzen des zweiwerthigen Platinatoms beruhe, sondern durch die Symbole $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ und $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a} \cdot \text{Cl} \\ \text{a} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ dargestellt werden müssen. In eingehender Begründung, welche sich nicht in einen Auszug fügt, zeigt der Verfasser, dass dem Chlorid Peyrone's, wie bereits von Clerc angenommen, die erstere Formel zugetheilt werden müsse und dass bei der Abspaltung von 2 Mol. Amin durch Jodkalium, Salzsäure u. s. w. stets zwei nicht mit einander verbundene Amine, deren eines an das Platin, das andere an Chlor gebunden ist, losgetrennt werden.

Clerc hat aus Platosemidiamminchlorid und Aethylamin ein Platodiamminchlorid dargestellt, welches eine honigähnliche krystallische Masse bildete (*Jahresber.* 1870), während Gordon ein aus Ammoniak und der direct aus Aethylamin und Platinchlorür gebildeten Verbindung entstandenes Platodiamminsalz in schönen farblosen Prismen erhalten hat (*Diese Berichte* III, 174). Wenn also hier isomere und nicht identische Salze erhalten worden sind, so ist kaum zu vermuthen, dass Ammoniak und Aethylamin bei Bildung dieser Platinbasen sich anders verhalten als die grössere Differenzen in ihrem Charakter aufweisenden Verbindungen Ammoniak und Pyridin. Darum wurde folgende Versuchsreihe angestellt.

IV. Platinoäthylaminsalze. Wird eine Lösung von 10 g Kaliumplatinchlorür in 100 ccm kaltem Wasser mit 30 ccm einer

32 procentigen Aethylaminlösung versetzt, so entsteht bald ein blassgelber Niederschlag eigenthümlicher warzenförmiger Krystallaggregate, welcher allmählich röthliche Färbung annimmt, da zahlreiche, rothe dünne Nadeln dem Niederschlage sich beimischen. Man filtrirt und wäscht mit kaltem Wasser. Das Filtrat liefert die rothen Nadeln, das Magnus'sche Salz des Platinäthylamins, in grösserer Menge, während die Warzen das Platosemidiaminchlorid darstellen. Der Niederschlag auf dem Filter wird mit kochender, ganz verdünnter Salzsäure behandelt, wobei das rothe Salz gelöst wird und Platosemidäthylaminchlorid $\text{Pt} \left\langle \begin{smallmatrix} e & e & \text{Cl} \\ e & e & \text{Cl} \end{smallmatrix} \right.$ als blassgelbes Pulver zurückbleibt. Dasselbe ist fast unlöslich in kaltem Wasser und Weingeist, schwierig löslich in heissem Wasser. — Platodiäthylaminchlorid wird durch Auflösen des Platosemidäthylaminchlorides in wässrigem Aethylamin erhalten und bildet die von Wurtz beschriebenen farblosen Prismen. Die verdünnte, mit Salzsäure angesäuerte Lösung giebt mit Kaliumplatinchlorür die in kaltem Wasser und Weingeist unlöslichen rosenrothen Nadeln, der dem Salz von Magnus entsprechenden Verbindung $\text{Pt} \left\langle \begin{smallmatrix} e & e & \text{Cl} \\ e & e & \text{Cl} \end{smallmatrix} \right.$, PtCl_2 . —

Platoseäthylaminbromid, $\text{Pt} \left\langle \begin{smallmatrix} e & \text{Br} \\ e & \text{Br} \end{smallmatrix} \right.$, wird als gelbe Krystallmasse erhalten, wenn man Platodiäthylaminchlorid wiederholt mit Bromwasserstoffsäure eindampft. — Platoseäthylaminchlorid α , $\text{Pt} \left\langle \begin{smallmatrix} e & e & \text{Cl} \\ a & a & \text{Cl} \end{smallmatrix} \right.$ $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, wird gleich durch Auflösen von Platosemidiaminchlorid in wässrigem Aethylamin und von Platosemidäthylaminchlorid in verdünntem Ammoniak erhalten. Verdampft man die Lösung in starkem Zuge zur Trockniss, so erhält man an den Seiten des Gefässes eine schwach gelbliche, wulstige Masse von Krystallwarzen, während der Boden mit fettglänzenden Schuppen bedeckt ist. Die concentrirten wässrigen Lösungen werden nicht durch das mehrfache Volumen Weingeist gefällt; fügt man aber dann Aether hinzu bis zur bleibenden Trübung, so erhält man das Salz in fast farblosen Schuppen, leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Weingeist von 95° Tr. Bei 100° verliert es $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \text{NC}_2\text{H}_5\text{H}_2 + \text{NH}_3$ und hinterlässt gelbe Pseudomorphosen von $\text{Pt} \left\langle \begin{smallmatrix} e & \text{Cl} \\ a & \text{Cl} \end{smallmatrix} \right.$. Die Salze beider Darstellungen liefern mit Kaliumplatinchlorür dasselbe grüne Doppelsalz, welches in warmer, stark salzsaurer Lösung gebildet beim Erkalten sich in grossen Rosetten blaugrüner, dichroitischer Nadeln abscheidet. Dasselbe Platinchlorürdoppelsalz erhält man, wenn man die Lösung von reinem krystallisirten Wasserstoffplatinchlorid in die concentrirte Lösung von $\text{Pt} \left\langle \begin{smallmatrix} e & e & \text{Cl} \\ a & a & \text{Cl} \end{smallmatrix} \right.$ eintropfen lässt, vermuthlich weil gleichzeitig $\text{Cl}_2 \cdot \text{Pt} \left\langle \begin{smallmatrix} e & e & \text{Cl} \\ a & a & \text{Cl} \end{smallmatrix} \right.$ und

H_2PtCl_4 entstehen, welches letzteres mit dem überschüssigen Platosäthylaminaminchlorid das grüne Salz bildet. — Das aus $Pt \begin{smallmatrix} a \cdot a \cdot Cl \\ e \cdot e \cdot Cl \end{smallmatrix}$ wie das aus $Pt \begin{smallmatrix} e \cdot e \cdot Cl \\ e \cdot e \cdot Cl \end{smallmatrix}$ dargestellte Salz lösen sich beim Kochen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure und liefern bei fortgesetztem Erwärmen auf dem Wasserbade ein gelbes in farnkrautähnlichen Aggregaten auftretendes Salz, welchem rothbraune, in bromwasserstoffhaltigem Wasser unlösliche Krystalle beigemengt sind. Das gelbe Salz ist das Platosaminbromid, $Pt \begin{smallmatrix} a \cdot Br \\ e \cdot Br \end{smallmatrix}$. Nach dem Lösen in wässerigem Aethylamin liefert es mit Kaliumplatinchlorid ein homogenes, blassrothes Doppelsalz, $Pt \begin{smallmatrix} a \cdot e \cdot Cl \\ e \cdot e \cdot Cl \end{smallmatrix} \cdot PtCl$; ein Gemenge von Platosaminbromid und Platosäthylaminbromid hätte ein Gemenge von rothem und grünem Doppelsalz liefern müssen. Die braunrothen Krystalle sind das durch Oxydation entstandene Diplatinäthylaminaminbromid, $Br_2 \cdot (Pt_2 \cdot e_2 a_2) \cdot Br_4$. — Platosäthylaminaminchlorid β , $Pt \begin{smallmatrix} e \cdot a \cdot Cl \\ a \cdot e \cdot Cl \end{smallmatrix}$, wird erhalten durch Auflösen von Platosaminchlorid in wässerigem Ammon wie aus Platosäthylaminbromid in verdünntem Ammoniak und Digestion des in warmem Wasser gelösten ausgeschiedenen Bromides mit Chlorsilber. Die Salze beider Darstellungen bilden schneeweisse, lange, dünne Nadeln und liefern das gleiche Magnus'sche Salz, welches aus heisser salzsaurer Lösung in langen, grünen, glänzenden Nadeln krystallisirt. Auch Wasserstoffplatinchlorid bewirkt die Bildung desselben Platinchlorürdoppelsalzes. Wird das $Pt \begin{smallmatrix} e \cdot Br \\ e \cdot Br \end{smallmatrix}$ dargestellte Salz wiederholt mit Bromwasserstoffsäure eingedampft, so zeigt sich die gelbe, schwer lösliche Salzmasse unter dem Mikroskope als Gemenge von Platosäthylamin- und Platosaminbromid. — Platopyridinäthylaminchloride. 1. $Pt \begin{smallmatrix} p \cdot p \cdot Cl \\ e \cdot e \cdot Cl \end{smallmatrix}$, Platosemidipyridinchlorid in wässerigem Aethylamin oder Platosemidiäthylamin in wässerigem Pyridin gelöst, liefern die gleiche Verbindung, da aus beiden dieselben glänzenden, bräunlichrothen Rosetten des entsprechenden Magnus'schen Salzes erhalten werden. 2. $Pt \begin{smallmatrix} p \cdot e \cdot Cl \\ e \cdot p \cdot Cl \end{smallmatrix}$ aus Platosopyridinchlorid oder aus Platosäthylaminchlorid liefert das gleiche rothbraunhamois gefärbte in dicken rechteckigen Tafeln krystallisirende Magnus'sche Salz durchaus verschieden von dem aus 1) erhaltenen.

V. Platino methylaminsalze. Platosemidimethylaminchlorid scheint nicht zu existiren; denn durch Einwirkung von wässerigem Methylamin auf festes Kaliumchlorür erhält man nur die dem Magnus'schen Salz entsprechende Doppelverbindung, und durch Uebersättigen

des alkalischen Filtrates mit Salzsäure erhält man gelbe, rhomboidale Tafeln, deren Zusammensetzung dem Chlorid von Gros entspricht und somit $\text{Cl}_2 \cdot \text{Pt} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{m} \cdot \text{m} \cdot \text{Cl} \\ \text{m} \cdot \text{m} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix} \right\rangle$ ist. — Platosomethylaminbromid,

$\text{Pt} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{m} \cdot \text{Br} \\ \text{m} \cdot \text{Br} \end{smallmatrix} \right\rangle$, wird gewonnen, wenn das oben erwähnte grüne Doppelsalz

$\text{Pt} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{m} \cdot \text{m} \cdot \text{Cl} \\ \text{m} \cdot \text{m} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix} \right\rangle$, PtCl_2 unter Erwärmen in wässrigem Methylamin gelöst, auf dem Wasserbade eingeengt und wiederholt mit concentrirter Bromwasserstoffsäure eingedampft wird. Das gelbe Krystallpulver liefert aus heissem Wasser umkrystallisirt gelbe Rosetten von kurzen rechteckigen Prismen. — Platomethylamindiaminchloride.

1. $\text{Pt} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \\ \text{m} \cdot \text{m} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix} \right\rangle$ aus Platosemidiaminchlorid und wässrigem Methylamin giebt mit Kaliumplatinchlorür nach einiger Zeit einen prachtvoll glänzenden, chamoisfarbigen Niederschlag von centimeterlangen, dichroitischen Nadeln.

2. $\text{Pt} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{m} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \\ \text{a} \cdot \text{m} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix} \right\rangle$. Das mittelst Platosaminchlorid bereitete Platinchlorürdoppelsalz bildet matt chamoisfarbige farnkrautähnliche Krystallaggregate. Ganz dieselben aus Platosomethylaminbromid und Ammoniak bei nachfolgendem Behandeln mit Chlorsilber u. s. w. — Platomethylaminäthylaminchlorid.

1. $\text{Pt} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{e} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl} \\ \text{m} \cdot \text{m} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix} \right\rangle$ aus Platosemidiäthylaminchlorid und Methylamin bildet ein blassrothes Platinchlorürdoppelsalz in dünnen Nadeln. —

2. $\text{Pt} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{e} \cdot \text{m} \cdot \text{Cl} \\ \text{m} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix} \right\rangle$ aus $\text{Pt} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{e} \cdot \text{Br} \\ \text{e} \cdot \text{Br} \end{smallmatrix} \right\rangle$ und Methylamin oder aus $\text{Pt} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{m} \cdot \text{Br} \\ \text{m} \cdot \text{Br} \end{smallmatrix} \right\rangle$ und Aethylamin giebt das gleiche Platinchlorürdoppelsalz, welches in rosenrothen Nadeln nach dem Umkrystallisiren aus heisser Salzsäure in Rosetten aus glänzenden, centimeterlangen Nadeln von dunkelrother in's Violette spielender Nadeln auftritt.

VI. Platinopropylaminsalze. Wirkt Propylamin auf Kaliumplatinchlorür, so entsteht fast nur Platosemidipropylaminchlorid, welchem blos unerhebliche Mengen der dem Magnus'schen Salze entsprechenden Verbindung beigemischt sind, die mit kochender, verdünnter Salzsäure entfernt werden können. Das Semidiaminchlorid stellt, aus heisser, wässriger Lösung krystallisirt, blassgelbe, glänzende Nadeln dar, welche unter dem Mikroskope von einem flachen Doma begrenzt erscheinen. Wird es mit wässrigem Propylamin gekocht, so erhält man beim Erkalten der Lösung farblose, vier- und sechsseitige

Pyramiden von Platodipropylaminchlorid, $\text{Pt} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{pr} \cdot \text{pr} \cdot \text{Cl} \\ \text{pr} \cdot \text{pr} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix} \right\rangle$ welches mit

Kaliumplatinchlorür ein blassrothes, krystallinisches Doppelsalz giebt. Beim Erhitzen auf 110° verliert es langsam Propylamin. Die lauwarme Lösung von Platodipropylaminchlorid giebt mit Jodkalium farb-

lose, demantglänzende Nadeln des Jodides; durch Kochen des Chlorides mit Jodkalium entwickelt sich Propylamin und man erhält einen körnig krystallinischen Niederschlag von Platosopropylaminjodid, unlöslich in heissem Wasser, in heissem Weingeist mit gelber Farbe löslich und daraus durch Wasser in hellgelben Schuppen fällbar. — Platopropylaminaminchloride. 1. $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. a. Cl} \\ \text{pr. pr. Cl} \end{smallmatrix}$. Die aus den Semidiaminen dargestellten Chloride geben mit Platinchlorür das gleiche, grüne Doppelsalz, welches aus heissem, salzsaurem Wasser in grossen Rosetten aus dünnen, centimeterlangen Nadeln krystallisirt. 2. $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. pr. Cl} \\ \text{pr. a. Cl} \end{smallmatrix}$. Die beiden Darstellungen ergeben ein Platinchlorürdoppelsalz, welches sich in dunkelgrünen, glänzenden Nadeln abscheidet. — Platopropylaminmethylchloride. 1. $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{pr. pr. Cl} \\ \text{m. m. Cl} \end{smallmatrix}$ aus Platosemipropylaminchlorid und Methylamin liefert ein Platinchlorürdoppelsalz, welches einen voluminösen, rosenrothen Niederschlag bildet. 2. $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{pr. m. Cl} \\ \text{m. pr. Cl} \end{smallmatrix}$. Die verschiedenen Darstellungen vermögen nur ein Platinchlorürdoppelsalz zu liefern, das blassrothe, feine Nadeln, nach dem Umkrystallisiren einen schön carmoisinrothen, deutlich krystallinischen Niederschlag — quadratische, zugespitzte Prismen — bildet. — Platopropylaminäthylaminchloride. 1. $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{pr. pr. Cl} \\ \text{e. e. Cl} \end{smallmatrix}$. Das Platinchlorürdoppelsalz beider Darstellungen ist ein blassrother Niederschlag dünner, besenförmig vereinigter Nadeln. 2. $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{pr. e. Cl} \\ \text{e. pr. Cl} \end{smallmatrix}$ aus Platosäthylaminbromid und Propylamin unter nachfolgender Behandlung mit Chlorsilber oder aus Platosopropylaminchlorid und Aethylamin dargestellt, ist ein farbloses, in kurzen vier- bis sechsseitigen Prismen krystallisirtes Salz, dessen Platinchlorürverbindung rosenrothe, gekrümmte und verästelte Nadeln bilden. — Es verhalten sich also auch die Aethylamin- u. s. w. Basen ebenso wie die Pyridinbasen.

Schertel.

Ueber die Wolframate und Molybdate des Didyms und des Cers von Alfonso Cossa (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rend.* 1886, 320—323). Wolframat des Cers, erhalten durch Schmelzen des amorphen Salzes mit Chlorkalium, stellt dimetrische Octaëder isomorph mit Scheelit dar. Die Krystallmessungen sind von Q. Sella ausgeführt. Krystallisirtes neutrales Molybdat des Didyms, erhalten durch einfaches Schmelzen des neutralen Salzes für sich oder mit Chlorkalium oder durch Schmelzen eines Gemenges von Didymsulfat und Natriummolybdat und -sulfat. In letzterem Falle sind die Krystalle gemischt mit einem Doppelsalz von molybdänsaurem Didym und Natrium und einem sauren Molybdat. Die Trennung von diesen Salzen

ist schwierig. Die octaëdrischen Krystalle von röthlicher Farbe und Glasglanz zeigen das specifische Gewicht 4.57. — System: quadratisch. $a : b : c = 1 : 1 : 1.569557$. — Giesst man eine kalte Lösung von 18.5 g Cersulfat (rein und säurefrei) in 250 ccm Wasser in eine gleichfalls kalte Lösung von 25 g Natriummolybdat in 250 ccm Wasser, so bildet sich ein gelatinöser, amorpher, weisser Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird und eine sattgelbe Färbung annimmt, er hat die Zusammensetzung $CeMoO_4$. Wird dieses Salz während 3 Stunden in einem unglasirten Porzellantiegel, der in einem zweiten Tiegel steht, während man den Zwischenraum zwischen beiden mit gebrannter Magnesia anfüllt, bis ungefähr auf Nickelschmelztemperatur erhitzt und langsam erkalten gelassen, so findet man in der krystallinischen Masse wohl unterschiedene octaëdrische Krystalle vom specifischen Gewicht 4.56. — Messungen von la Valle: System: quadratisch. $a : b : c = 1 : 1 : 1.558805$. — Vollkommen isomorph dem oben beschriebenen Didymmolybdat. Schmelzt man in einer indifferenten Atmosphäre amorphes Bleimolybdat, so erhält man eine homogene krystallinische Masse von blassgelber Farbe und dem specifischen Gewicht 6.62. Unter dem Mikroskop lassen sich kleine Octaëder erkennen. Das specifische Gewicht des Wolframits liegt zwischen 6.3—6.9. Durch diese Untersuchung ist von neuem der Isomorphismus einiger Verbindungen des Cers und des Didyms mit den analogen des Bleis und des Calciums erwiesen, was nach dem Verfasser die Annahme der Bivalenz dieser Metalle rechtfertigen würde.

Dennstedt.

Krystallographische Untersuchung des Fluoroxymolybdats des Ammoniums: $MoO_2F_2 \cdot 2NH_4F$ von Eugenio Scacchi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rudet.* 1886, 331—333). Die von Mauro dargestellte und in chemischer Beziehung demnächst zu beschreibende Verbindung zeigt farblose, durchsichtige Krystalle, entweder rechteckige Tafeln oder Prismen des orthorhombischen Systems $a : b : c = 0.8413 : 1 : 1.01642$. Hieraus folgt vollkommener Isomorphismus mit den von Marignac untersuchten Verbindungen $NbOF_3 \cdot 2NH_4F$ und $WO_2F_2 \cdot 2NH_4F$ (s. Rammelsberg, *Handbuch der kryst.-phys. Chemie* 1881, S. 236—240). Bemerkenswerth ist ferner der Isomorphismus mit dem normalen Hypofluoroxymolybdat des Ammoniums $MoOF_3 \cdot 2NH_4F$, welches die Axenverhältnisse zeigt $a : b : c = 0.8430 : 1 : 1.10200$ (s. auch *diese Berichte* XV. 2509.)

Dennstedt.

Ueber die wasserfreie tellurige Säure und ihre Verbindungen mit Säuren von Daniel Klein (*Bull. soc. chim.* XLV, 714—726). Siehe *diese Berichte* XVII, 403 Ref.; XVIII, 368 Ref. und XIX, 95 Ref. Ausser den Verbindungen, über welche früher schon berichtet worden ist, wird noch ein Baryumtelluryltartrat

$(C_4H_4O_6)_2Ba \cdot TeO$ erwähnt, welches durch Fällung des Kaliumtelluryltartrats mit Baryumnitrat erhalten wird. Schertel.

Der vermeintliche Irrthum in der Nitrometer-Untersuchung des Vitriols von G. Lunge (*Chem. News* 52, 289). Die Abhandlung enthält im Wesentlichen eine Zurückweisung der Angriffe des Hrn. Bayley. Freund.

Peroxyde des Kaliums und Natriums; ein Vorlesungsversuch von H. Carington Bolton (*Chem. News* 52, 289). Bringt man kleine Stücke Kalium in Salpeter, welcher in einem Probirrohr zum Schmelzen erhitzt worden ist, so bildet sich unter heftiger Feuererscheinung gelbes K_2O_4 , das sich alsbald mit tiefrother Farbe löst. In ähnlicher Weise lässt sich aus $NaNO_3$ und Natrium das Oxyd Na_2O_2 erhalten. Freund.

Vorlesungsversuch zur Demonstration der Volumzusammensetzung von Stickoxyd und Stickoxydul von E. H. Keiser (*Americ. Chem. Journ.* 8, 92—94). Um das im Stickoxyd und Stickoxydul enthaltene Stickstoffvolum zu zeigen, wurden die Gase in einer Hempel'schen Bürette gemessen und durch ein aus schwer schmelzbarem Glase hergestelltes Verbindungsstück von 10—12 cm Länge und 3 mm innerem Durchmesser, welches mit körnigem metallischem Kupfer gefüllt und mit einem Bunsenbrenner zur Rothgluth erhitzt wird, in eine mit Wasser gefüllte Gaspipette übergetrieben. Nach der Reduction wird der Stickstoff in der Bürette gemessen. Schertel.

Beiträge zur Kenntniss des Wesens der Hydraulicität der Cemente von E. Michel (*Journ. pr. Chem.* (2) 33, 548—558). Reine Kieselgallerte und reiner Kalk unter Wasserzusatz gemischt und an der Luft oder unter einer Glasglocke über Wasser liegen gelassen, erhärteten nicht, sondern waren nach fünf Wochen zerfallen. Dabei wurde von einem Verhältniss zwischen $SiO_2 : CaO = 7.18$ ausgegangen, welches sich aus 11 Analysen von Portlandcementen als Mittel herausgestellt hatte und bei verschiedenen Gemischen der Kalkgehalt um ein stets gleiches vermindert. Aehnlich verhielten sich Gemische, die nach verschiedenen Molekularverhältnissen hergestellt waren. Wurde die Kieselerde nicht als Gallerte, sondern nach dem Trocknen bei 110° mit staubfeinem Kalkhydrat zusammengerieben, so hatten die Proben nach 12 Stunden abgebunden und waren nach 14 Tagen soweit erhärtet, dass sie vom Fingernagel keine Eindrücke annahmen; am härtesten waren die Proben mit 1 Mol. SiO_2 auf 1 und auf $\frac{1}{2}$ Mol. $Ca(OH)_2$. War die Kieselerde gegläht oder fein geschlemmter Feuerstein angewendet worden, so erfolgte Abbinden und Erhärten langsamer. Auch diejenigen Gemische aus Kieselgallerte und Kalk, welchen

verschiedene Mengen Sand beigemischt waren, zeigten nach 50 Tagen starke Erhärtung. — Gemische von Thonerde und Kalk erhärteten nur dann, wenn die Thonerde bei 110° getrocknet war; Versuche mit gallertartiger oder geglühter Thonerde gaben nur dann günstige Resultate, wenn die innig gemischten Proben in einer Patrone aus Filtrirpapier in Wasser eingestellt wurden. Die aus Thonerde und Kalk bestehenden Gemische haben bedeutend rascher abgebunden, aber stets eine geringere Härte erlangt. Thonerde und Kieselerde wirken nicht auf einander. — Die empirischen Mischungsversuche zeigten, dass eine geringe Menge Kalkes zur Erhärtung genüge — 1 Mol. SiO_2 : $\frac{1}{16}$ Mol. Ca(OH)_2 . — Je dichter die Kieselsäure war, desto grössere Härte nahmen die Proben an; Kieselgallerte gab die weichsten, geglühte Kieselerde die härtesten Producte. — Eine weitere Versuchsreihe wurde unternommen, um festzustellen, ob sämtliche Bestandtheile der Cementmasse an der chemischen Neubildung Theil nehmen oder nicht. Cemente, aus 1 Mol. bei 110° getrockneter Kieselsäure und $\frac{1}{2}$ Mol. Kalkhydrat gemischt, wurden verschieden lange Frist nach der Erhärtung analysirt, indem man dieselben mit einer Chlorammoniumlösung behandelte, durch welche der noch freie Kalk und das Kalkcarbonat gelöst, Kieselsäure und Kalksilicat aber im Rückstande gelassen wurden. Diese Analysen zeigten, dass zur Erhärtung eine weit geringere Menge Kalkes genügt, als für Portlandcemente bisher nothwendig erachtet wurde; dass sämtliche drei Hauptbestandtheile des Cementes SiO_2 , Al_2O_3 , CaO chemisch thätig sind; dass die chemische Neubildung nur auf einen geringen Theil der Masse, wohl nur auf die Oberfläche der Massentheilchen beschränkt ist; dass die Alkalien keine wesentliche Bedingung zur Erhärtung bilden.

Schertel

Apparat um gelöste Substanzen aus Flüssigkeiten mittelst leicht flüchtiger Solventien zu extrahiren von Arnold Eiloart (*Chem. News* 52, 281). Die Dämpfe des in einem Kolben befindlichen Lösungsmittels werden bis auf den Boden des Gefässes geleitet, welches die zu extrahirende Flüssigkeit enthält, und verdichten sich dort. Wenn das Gefäss voll ist, wird das oben schwimmende Lösungsmittel in einen Kühler gedrückt, aus welchem es in den Kolben zurückfließt.

Freund.

Organische Chemie.

Ueber die Einwirkung schwacher Alkalien auf das Nitroäthan von N. Ssokolow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1866 (1) 274—285). Zur Entscheidung der Frage über die Natur der Nitroverbindungen der Fettreihe unterwarf Verfasser das Nitroäthan der Einwirkung schwacher Alkalien. Eine schwache Sodalösung übt bei Zimmertemperatur keine Wirkung auf das Nitroäthan aus, und beim Erwärmen entweicht der Nitrokörper unverändert. Daher wurde das Nitroäthan (10 g) im Rohre mit wasserfreier Soda (10 g), die in möglichst wenig heissem Wasser gelöst worden war, zugeschmolzen und dann erst bis auf 100° und später bis auf 130° erwärmt. Nach dem Erkalten des Rohrinhaltes schied sich ein braun gefärbtes Oel aus und beim Oeffnen konnte nur eine unbedeutende Gasentwicklung und kein Ammoniakgeruch bemerkt werden. Dasselbe Resultat ergab eine gleiche Behandlung von je 10 g Nitroäthan mit einer wässrigen Lösung von Aetznatron (1:6) und mit einer wässrig-alkoholischen Lösung von Ammoniak. Das bei diesen Versuchen erhaltene ölige Product wurde nach Zusatz von Aetznatron mit Wasserdämpfen abdestillirt und das übergegangene Oel dann mit Aether ausgezogen. Die Zusammensetzung und Dampfdichte (= 111) dieses Oeles führen zur Formel C_2H_5NO . Die Siedetemperatur beträgt 175° bei 772 mm, und das specifische Gewicht ist = 1. Zur Bestimmung der salpetrigen Säure in der vom Oele zurückbleibenden Lösung wurde genügend Salpetersäure und eine abgewogene Menge trocknen Bleihydroxyds zugesetzt. Die Menge des ungelöst bleibenden Hydroxyds musste dann (nach Péligot) die Menge der vorhandenen salpetrigen Säure ergeben. Sodann bestimmte Ssokolow auch die Menge des entstandenen Oeles und berechnete nun, wenigstens annähernd, aus letzterer und der Menge der gefundenen salpetrigen Säure, dass von geringen Verlusten abgesehen, fast alles angewandte Nitroäthan in diese beiden Producte übergegangen sein müsste, und schloss weiter, dass beim Einwirken von schwachen Alkalien auf Nitroäthan keine Salpetersäure entstehe. Als Endresultat seiner, noch nicht abgeschlossenen, Versuche stellte er die Behauptung auf: dass erstens die Gruppe NO_2 im Nitroäthan weder der Gruppe NO . O der Salpetersäureester, noch der NO_2 der Salpetersäureester ähnlich sei, und zweitens, dass das Nitroäthan nicht als ein Derivat des Hydroxylamins betrachtet werden kann. Denn wenn auch das aus dem Nitroäthan erhaltene Oel, C_2H_5NO , seiner Zusammensetzung nach dem substituirten Hydroxylamin, $N(C_2H_5)_2O$, entspricht, so unterscheidet es sich von letzterem durch seine Beständigkeit beim Destilliren und seinen Indifferentismus gegen Alkalien. Das Oel zeigt näm-

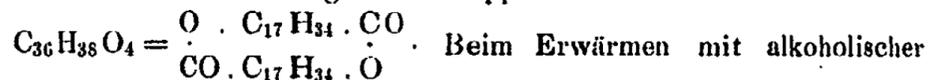
lich selbst beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali keine Veränderung. Auch Salzsäure scheint auf dasselbe nicht einzuwirken.

Jawoin.

Zur Geschichte der Oxystearinsäuren verschiedener Abkunft von Mich. Konst. und Alex. Saytzew (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1866 (1) 328—346). Die vorliegenden, noch nicht abgeschlossenen, Versuche veröffentlichen die Verfasser nur in Anbetracht der vor Kurzem erschienenen Arbeit von Ssabanejew (*diese Berichte* XIX, Ref. 239), die mehrere Angaben enthält, welche mit ihren eigenen nicht übereinstimmen. Zur Darstellung der Oxystearinsäure von Frémy wurde die aus Mandelöl gewonnene Oleinsäure in einer flachen Schale bis zum beginnenden Erstarren mittelst Schnee abgekühlt und dann allmählich, damit die Temperatur nicht über 35° steige, unter beständigem Umrühren mit Schwefelsäure (von 66° B.) vermischt. Auf 100 g Oleinsäure werden 35 g Schwefelsäure genommen. Das erhaltene Gemisch wurde, nachdem es etwa 20 Stunden lang bei einer Temperatur unter 0° gestanden, in das doppelte Volum von Eisstücke enthaltendem Wasser unter energischem Mischen gegossen. Um das nach beendigter Zersetzung aufschäumende Oel von der Flüssigkeit zu trennen, wurde so lange erwärmt, bis letztere sich vollkommen klärte. Beim Abkühlen bis auf Zimmertemperatur erstarrte dann das Oel zu einer körnig-krystallinischen Masse, aus welcher die Oxystearinsäure mit Aether ausgezogen und durch Umkrystallisiren aus demselben gereinigt wurde. Das Umkrystallisiren muss so lange fortgesetzt werden, bis der Schmelzpunkt 83°—85° und der Erstarrungspunkt 68°—65° erreicht. Die reine Oxystearinsäure scheidet sich aus Aether in Form eines krystallinischen Pulvers und aus Alkohol in sechseckigen Täfelchen aus. 100 Theile einer bei 20° gesättigten alkoholischen Lösung enthalten 8.78 Theile und einer ätherischen 2.3 Theile Oxystearinsäure. Das Natriumsalz, $C_{18}H_{35}O_3Na$, entsteht beim Sättigen der Lösung in Alkohol mit Soda und kann aus letzterem umkrystallisirt werden. Das Calciumsalz enthält ein Molekül Wasser. Sodann werden noch die oxystearinsäuren Salze des Baryums, Kupfers, Zinks und Silbers dargestellt, letzteres, $C_{18}H_{35}O_3Ag$, durch Fällen der alkoholischen Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat. Beim Einwirken von Jodwasserstoffsäure auf die Oxystearinsäure entsteht die Jodstearinsäure als eine gelbe, dicke Flüssigkeit, die durch Reduction in die gewöhnliche Stearinsäure übergeht. Beim Erwärmen der Oxystearinsäure mit rauchender Chlorwasserstoffsäure im Rohre bis auf 100° entsteht ein in Alkohol unlöslicher, farbloser Syrup, der zuerst mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde. Die Analyse führte zur Formel der Oleinsäure, $C_{18}H_{34}O_2$; dennoch ist dieser Syrup, da er andere Eigenschaften be-

[39]*

sitzt, nur ein der Oleinsäure isomeres Product. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol gar nicht, resp. sehr wenig löslich, dagegen löst es sich leicht in Aether. Selbst bei stärkster Abkühlung bleibt es flüssig. Brom, ebenso wie die Hübl'sche Flüssigkeit (*Dingl. Polyt. Journ.* 253, 285), zeigen keine Einwirkung. Verfasser halten daher dieses Product für das volle Anhydrid der Oxystearinsäure, das, analog dem Glykolid und Laktid, aus 2 Molekülen Oxystearinsäure entstanden sein muss und dem folglich die doppelte Molekularformel zukommt:



Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung bis auf 150° giebt das Anhydrid nur Oxystearinsäure. Dasselbe Oxystearinsäureanhydrid bildet sich auch beim Erwärmen der Oxystearinsäure mit verdünnter Schwefelsäure (86° B. mit der gleichen Wassermenge); beim Einwirken von concentrirter Schwefelsäure entsteht aber, allem Anscheine nach, ein Gemisch dieses Anhydrids mit anderen ungesättigten Anhydriden. — Die Oxystearinsäure, die aus Jodstearinsäure erhalten wird, erwies sich als mit der oben beschriebenen Säure von Frémy identisch. Die Jodstearinsäure war nach der bereits von A. Saytzev (*diese Berichte* XIX, Ref. 20) beschriebenen Methode dargestellt und dann mittelst feuchten Silberoxyds in die Oxystearinsäure übergeführt worden. Um zu entscheiden, ob die Jodstearinsäure durch Entziehen der Elemente des Jodwasserstoffs wieder die gewöhnliche Oleinsäure giebt, wurde sie der Einwirkung von alkoholischer Kalilösung unterworfen, wobei sich herausstellte, dass die Reaction in zwei verschiedenen Richtungen verläuft, indem, ausser der gewöhnlichen Oleinsäure, noch eine neue, mit der Olein- und Elaidinsäure isomere Säure entsteht, der Saytzev's die Bezeichnung feste Oleinsäure geben. Die Reaction war in der Weise ausgeführt worden, dass 100 g Jodstearinsäure mit einer Lösung von 60 g Aetzkali in 200 g 99procentigen Alkohols einen Tag stehen gelassen und dann noch einige Stunden hindurch auf dem Wasserbade erwärmt worden. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde die Kaliseife durch Schwefelsäure zersetzt und die entstandene feste Oleinsäure mit Aether ausgezogen und aus demselben auch umkrystallisirt. Die feste Oleinsäure schmilzt und erstarrt zwischen 40°—45°, addirt sowohl Brom als auch Jod (aus der Hübl'schen Lösung) und giebt bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung eine bei 78° schmelzende Dioxystearinsäure. Von Salzen der festen Oleinsäure wurden $C_{17}H_{33}O_2Na$ und $(C_{17}H_{33}O_2)_2Zn$ dargestellt. — Nimmt man, um die Bildung von zwei verschiedenen Oleinsäuren aus der Jodstearinsäure zu erklären, an, dass letzterer die Struktur $CH_3(CH_2)_{13} \cdot CH_2J \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ zukommt, so muss der gewöhnlichen Oleinsäure die Formel $CH_3 \cdot (CH_2)_{13} \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ und der

festen Oleinsäure, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{13} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, entsprechen. Die Oxystearinsäure wird folglich eine Betaoxysäure von der Struktur $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{13} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ sein, was ja in voller Uebereinstimmung mit dem Verhalten dieser Säure bei der Destillation ist, bei welcher sie in Wasser und eine ungesättigte Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, deren Hauptbestandtheil die feste Oleinsäure ist, zerfällt.

Jawein.

Das Hexylglycerin aus dem Allyldimethylcarbinol von P. Orlow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1886 (1), 222—235). Das Hexylglycerin ist zuerst von Markownikow und Kablukow (siehe diese Berichte 1881, 1711) dargestellt worden, doch die von Orlow wiederholten Versuche, das aus dem Allyldimethylcarbinol durch directe Einwirkung von Brom entstehende Glycerinacetobromhydrin durch Erwärmen mit essigsäurem Silber in das Triacetin überzuführen, ergaben eine zu unbedeutende Ausbeute an letzterem. Ebenso ungünstig fielen die Versuche einer directen Ersetzung des Broms durch Hydroxyle im Glycerindibromhydrin durch Behandeln der wässrigen Lösung des letzteren mit Bleioxyd aus. Ein günstigeres Resultat ergab sich, als an Stelle des Bleioxyds Baryumoxyd angewandt wurde. Hierbei wurde folgendes Verfahren eingeschlagen. In 10 g Allyldimethylcarbinol, das mit 1000 g Wasser vermengt worden war, wurde bis zum Gelbfärben Brom (etwa 16 g) gegossen und dann allmählich in kleinen Mengen das Barythydrat bis zur alkalischen Reaction hinzugefügt. Nach etwa einem Monat wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Hälfte eingeeengt, das Baryum als Sulfat ausgefällt, das Filtrat mit Bleicarbonat gesättigt, zur Trockne gedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Nach dem Verjagen des letzteren wurde der zurückgebliebene Syrup in Wasser gelöst und mit etwas Silbersulfat geschüttelt, um das Bleibromid zu entfernen, das Silber darauf mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat eingedampft, mit Alkohol ausgezogen, letzterer wieder verjagt und der erhaltene Syrup im Vacuum getrocknet. Beim Destilliren unter einem Drucke von 16 mm ging der grösste Theil zwischen $164 - 166^\circ$ über. Dieser Theil, der seiner Darstellungsweise nach der primär-secundär-tertiäre Hexylglycerin $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ sein musste, war eine farblose dicke Flüssigkeit von schwach süßem Geschmack, mit dem specifischen Gewicht 1.0936 bei 0° und der Siedetemperatur $164.5 - 165.5^\circ$ unter einem Drucke von 17—18 mm und $190 - 192^\circ$ unter 48—50 mm. Um das Verhalten dieses Hexylglycerins zu Jodwasserstoff zu erforschen, wurden 12 g desselben unter sorgfältigem Abkühlen mit 75 ccm bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure zusammengebracht. Die Reaction beginnt sofort; es wurden darauf zur Entfernung freien Jods Stückchen gelben Phosphors hinein-

gethan und nach 3 Tagen die entstandene, obere Schicht des Jodids abgehoben, getrocknet und fractionirt. Ungefähr die Hälfte ging hierbei bei 140—150° über, welche Temperatur auch beim weiteren Destilliren sich wenig veränderte, und gab beim Behandeln mit alkoholischer Kalilösung kaum 1 g eines bei 64—67° übergehenden Kohlenwasserstoffs. Das Monochlorhydrin des Hexylglycerins konnte nur in wässriger Lösung beim Vermengen des Allyldimethylcarbinols mit einer Lösung von unterchloriger Säure unter sorgfältigem Abkühlen erhalten werden. Diese Lösung ergab beim Behandeln mit Kalilauge wieder das Hexylglycerin und zwar erwies sich diese Methode zur Darstellung des Glycerins viel bequemer und schneller, als die oben beschriebene. Orlow verfuhr hierbei folgendermaassen: In 15 g Allyldimethylcarbinol liess er allmählich unter Abkühlung die theoretische Menge unterchloriger Säure fliessen, die durch Einleiten von Chlor in suspendirtes Quecksilberoxyd enthaltendes Wasser erhalten worden war. Quecksilberoxyd wurde gerade so viel genommen, damit ein Molekül der entstehenden Säure auf ein Molekül Allyldimethylcarbinol käme. Zu der entstandenen Lösung des Monochlorhydrins fügte er dann einen Ueberschuss einer starken Kalilösung, filtrirte vom Quecksilberoxyde ab, leitete Kohlensäure durch und dampfte ein. Hierbei ging mit den Wasserdämpfen nur eine ganz unbedeutende Menge von öligen Tropfen über. Dem syrupartigen Rückstand entzog er nun mittelst Alkohol das Hexylglycerin, dessen alkoholische Lösung er noch mit Schwefelwasserstoff behandelte und löste dann, nach dem Verjagen des Alkohols, den Syrup wieder in einem Gemisch von Alkohol und Aether. Nach dem Verdunsten und Trocknen erhielt er endlich etwa 9 g des Hexylglycerins von dem oben angegebenen Siedepunkte. Versuche zur Darstellung des Glycerindichlorhydrins ergaben keine positiven Resultate.

Jawein.

Einwirkung von Isobutylene auf Jodwasserstoffsäure von M. Scheschukow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1886 (1), 204—215). Wird Isobutylene durch eine bei 0° gesättigte Lösung von Jodwasserstoff unter beständiger Abkühlung mit Eiswasser geleitet, so findet anfangs eine schnelle Absorption des Gases statt, später aber geht das Isobutylene unverändert durch. In dem Absorptionsgefässe erhält man zwei Schichten, eine obere, aus dem tertiären Isobutyljodid bestehende und eine untere, saure Schicht, die sich als das 126.5—127° siedende Jodwasserstoffhydrat $2 \text{HJ} + 11 \text{H}_2\text{O}$ vom specifischem Gewichte 1.7 herausstellte. Das Isobutylene absorhirt also bei 0° aus einer Jodwasserstoffsäurelösung gerade soviel Jodwasserstoff, dass die zurückbleibende Lösung dem beständigen Hydrate dieser Säure entspricht. Um den Einfluss der Temperatur auf diese Erscheinung zu beobachten, wurden bei den verschiedenen Versuchen je

21—22 g einer Jodwasserstofflösung vom specifischem Gewichte 1.75 in ein 30 cm langes, unten zugeschmolzenes Rohr gegossen, das durch einen eingeschlossenen Glasstöpsel mit einem Rückflusskühler und einem bis an den Boden reichenden, dünnen Rohre verbunden war. Das so hergerichtete Rohr wurde dann in den Mantel des V. Meyer'schen Dampfdichteapparat gebracht, der eine bei der gewünschten Temperatur siedende Flüssigkeit enthielt, und durch das dünne Rohr das Isobutylene in der Weise eingeleitet, dass das nicht weiter absorbiert werdende Gas ein 2 Liter-Gasometer in 2½ Stunden füllte. Diese Bedingungen wurden deswegen so eingehalten, weil es sich herausgestellt, dass nicht nur die Concentration der Säure, deren Menge und die Dauer des Gasdurchleitens, sondern auch die Schnelligkeit des letzteren auf den Verlauf der Erscheinung von Einfluss sind. Das specifische Gewicht der nach jedem Versuche zurückbleibenden Jodwasserstofflösung erwies sich bei 19° = 1.65, bei 39° = 1.57, bei 52° = 1.53, bei 64° = 1.42, bei 72° = 1.52, bei 81° = 1.572, bei 87° = 1.5775, bei 100° = 1.64, bei 108° = 1.679 und bei 117° = 1.69. Das bei 52, 64 und 72° so stark gesunkene specifische Gewicht erklärt sich durch die Entstehung von Trimethylcarbinol; das aus der Jodwasserstofflösung in den charakteristischen Krystallen abgeschieden wurde. Dieser Alkohol bildet sich wohl in Folge der zersetzenden Einwirkung des Wassers auf das tertiäre Isobutylenejodid. Bei dem bei 81° ausgeführten Versuche wurde schon kein Trimethylcarbinol mehr aufgefunden. Dass bei den noch höheren Temperaturen angestellten Versuchen das specifische Gewicht der Jodwasserstofflösung wieder zunimmt, wird durch die hierbei beginnende Zersetzung des Isobutylenejodids in Jodwasserstoff und Isobutylene bedingt. Das zu allen Versuchen benutzte Isobutylene war durch Einwirken alkoholischer Kalilösung auf Isobutylenejodid dargestellt worden. Gestützt auf die beschriebenen Beobachtungen hat nun Scheschukow folgende zwei Methoden zur Trennung des Isobutylens vom Pseudobutylene ausgearbeitet. Die erste Methode beruht darauf, dass durch siedendes Wasser nur das tertiäre und nicht das secundäre Butylenejodids zersetzt wird. Zur Trennung wird daher das nach Puchat dargestellte Gemenge der beiden Butylene unter Abkühlung durch bei 0° gesättigte Jodwasserstoffsäure absorbiert; das entstehende Gemenge der Jodide wird dann gewaschen, getrocknet und zur Entfernung des darin gelösten Butylens gekocht. Unterdessen wird in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben die doppelte Menge an Wasser zum Sieden gebracht und das erhaltene bei 95—110° siedende Jodid tropfenweise zugegossen. Das sich hierbei ausscheidende Gas war reines Isobutylene, während im Kolben das reine secundäre Butylenejodid zurückblieb. Die zweite Methode beruht gleichfalls auf dem schon bei gewöhnlicher Temperatur verschiedenen Verhalten der beiden Jodide zu Wasser, in

welchem das secundäre Isobutyljodid ganz unlöslich ist. Nach dieser gleichfalls zufriedenstellenden, aber viel Zeit erfordernden Methode wird das rohe, durch Absorption der Butylene mittelst Jodwasserstoffsäure erhaltene Product einfach mit Wasser zusammengegossen und von Zeit zu Zeit geschüttelt. Wenn nach 10—12 Tagen das Volumen der Jodidschicht sich nicht mehr verändert, so wird dieselbe abgehoben, gewaschen und getrocknet. Man erhält auf diese Weise das vollkommen reine secundäre Isobutyljodid. Aus seinen weiteren Versuchen schliesst Scheschukow, dass die Zersetzung des tertiären Isobutyljodids durch Wasser auch bei gewöhnlicher Temperatur nur bis zur Bildung des beständigen Jodwasserstoffhydrats gehen kann und berechnet daraus das Minimum von Wasser, das zur Zersetzung und folglich auch zur Trennung der beiden Jodide erforderlich ist. Dieses Minimum beträgt 64 g Wasser auf 100 g des tertiären Isobutyljodids.

Jawein.

Ueber eine neue Methode das Bromcyan zu polymerisiren und über die Structur einiger Cyanursäureverbindungen von E. Mulder (*Rec. trav. chim.* 5, [2] 84—98). Der Verfasser hat die Beobachtung gemacht, dass, wenn man Bromcyan, welches durch Sublimation ohne besondere Vorsichtsmaassregeln bereitet worden ist, bei gewöhnlicher Temperatur im Einschlussrohr stehen lässt, sich der Inhalt nach mehreren Monaten in eine gelbe, amorphe Masse von der Formel $x(\text{CNBr})$ verwandelt. Chemisch reines Bromcyan erleidet diese Veränderung nicht, doch kann eine sehr kleine Menge freien Broms die besagte Polymerisation hervorrufen. Die erhaltene Substanz hält der Verfasser für ein secundäres Additionsproduct von der Formel $\text{C}_3\text{N}_3 \cdot 3\text{Br}, \text{CNBr}$; es charakterisirt sich hauptsächlich durch sein Verhalten gegen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, durch welches es unter Anderem in Brom, Cyanursäure und Kohlensäure zerlegt wird. — Den Rest der Arbeit füllen theoretische Betrachtungen über die Structur des Paracyans der Paracyankohlensäure u. s. w. aus.

Freund.

Ueber Dinitrosulfocyanbenzol von Peter Austen und Franklin S. Smith (*American. Chem. Journ.* 8, 89). Clemm vermochte das Reactionsproduct aus Trinitrochlorbenzol und Schwefelcyankalium nicht in genügender Reinheit zu gewinnen, um die Zusammensetzung festzustellen (*Journ. prakt. Chem.* [2] 1, 145). In der Erwartung, dass die Reaction mit einer Dinitroverbindung glatter verlaufen werde, liessen die Verfasser Dinitrobrombenzol, in Methylalkohol gelöst, mit dem halben Gewichte Schwefelcyankalium auf dem Wasserbade kochen. Der allmählich sich ausscheidende, gelbe krystallische Körper mit Methylalkohol und darauf mit Wasser ausgekocht und aus Chloroform umkrystallisirt, schmilzt bei 139° und ist nach der Formel

$C_6H_3(NO_2)_2SCN$ zusammengesetzt. Dinitrosulfocyanbenzol entwickelt bei gelindem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure Kohlenoxyd und schweflige Säure. Wird die Lösung in eine reichliche Menge kalten Wassers gegossen, so scheidet sich Dinitrophenylmercaptan aus, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist und nach dem Auskochen mit Alkohol und mit Chloroform ein leicht gelbes, feines Pulver darstellt, welches bei 195° schmilzt. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung $C_6H_3(NO_2)_2.SCN + 2H_2O = C_6H_3(NO_2)_2SH + CO_2 + NH_3$. Das Auftreten von schwefliger Säure ist Folge eines secundären Vorganges. — Dinitrophenylsulfid bildet sich unter heftiger Reaction, wenn Dinitrosulfocyanbenzol in einer Mischung von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure erwärmt und die entstandene Lösung mit Wasser gefällt wird. Der Niederschlag krystallisirt aus kochendem Eisessig in leicht gelben Nadeln, welche bei 245° schmelzen. Der Körper ist isomer mit der von Beilstein und Kurbatow entdeckten Verbindung.

Schertel.

Substitutionsproducte der Salicylsäure von Edgar F. Smith und E. B. Knerr (*Americ. Chem. Journ.* 8, 95—101). Metachlorjodsalicysäure $C_6H_2(OH)Cl.J.CO_2H$ wurde erhalten, als die alkoholische Lösung von Chlorsalicysäure mit Jod und Quecksilberoxyd versetzt und gelinde erwärmt wurde. Die aus dem Barytsalze abgeschiedene Säure schmilzt bei $224^\circ C$. unter leichter Zersetzung, ist schwer löslich auch in kochendem Wasser und scheidet sich aus einer Mischung von heissem Alkohol und Wasser in langen farblosen Nadeln aus. Das Natronsalz $C_6H_2(OH)Cl.J.CO_2Na + 2H_2O$ krystallisirt in oft mehr als zolllangen flachen glänzenden Nadeln. — Calciumsalz: $(C_6H_2.OH.Cl.J.CO_2)_2Ca + 5H_2O$, schöne blassrothe Nadeln. — Baryumsalz: $(C_6H_2.OH.Cl.J.CO_2)_2Ba + 4\frac{1}{2}H_2O$, lange blassrothe, ziemlich schwer lösliche Nadeln. — Magnesiumsalz: $(C_6H_2.OH.Cl.J.CO_2)_2Mg + 5\frac{1}{2}H_2O$, blassrothe, in heissem Wasser leicht lösliche Blätter. — Zinksalz: $(C_6H_2.OH.Cl.J.CO_2)_2Zn + 3H_2O$, leicht lösliche, zu Büscheln vereinigte weisse Nadeln. Das Silbersalz bildet ein amorphes gelbes Pulver. Der Methyläther, durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz erhalten, krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in breiten Nadeln, die bei $129—130^\circ$ schmelzen. Der Aethyläther bildet weisse Tafeln. — Die Versuche, aus der von Smith dargestellten Dichlorsalicysäure, welche zwischen 213 und 214° schmilzt, Dichlornitrosalicysäure darzustellen durch Auflösen in einer Mischung von Eisessig und rauchender Salpetersäure ergaben nur das bei 122° schmelzende Dichlornitrophenol. — Einwirkung des Gases aus arseniger Säure und Salpetersäure auf Wintergrünöl. Werden die Dämpfe aus Salpetersäure und arseniger Säure in abgekühltes Wintergrünöl geleitet, bis dasselbe

eine tief rothbraune Farbe angenommen hat, so scheiden sich nach mehrstündigem Stehen in gelinder Wärme Krystalle aus, von welchen ein Theil in kaltem Aether, der andere nur in grösserer Menge warmen Aethers löslich ist. Der erstere Theil erscheint mehrfach umkrystallisirt in langen weissen Nadeln, welche bei 94° schmelzen, der in kaltem Aether unlösliche in oktaëdrischen bei 118° schmelzenden Krystallen. Durch anhaltendes Kochen mit Kalilauge liefert die erstere Verbindung α -Metanitrosalicylsäure, Schmelzpunkt 228° , die andere β -Metanitrosalicylsäure, Schmelzpunkt 125° , im wasserfreien Zustande 144° .

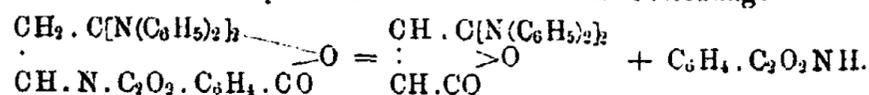
Schertel.

Synthese der Metachinolinbenzocarbonsäure von Massimo Tortelli (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rend.* 1886, 523—529). 40 g der Doppelverbindung der α -Amidophtalsäure mit Zinnchlorür $C_8H_5.NH_2.O_4.HCl + SnCl_2 + 2H_2O$, 11.5 g α -Nitrophtalsäure, 28.8 g Glycerin und 43.2 g Schwefelsäure werden auf dem Sandbad $5\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird Wasser hinzugefügt, gekocht und aus der siedenden Flüssigkeit mit Chlorbaryum die Schwefelsäure genau ausgefällt, wiederholt mit Wasser ausgekocht und die Filtrate vereinigt. Aus ihnen wird das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt, aus dem Filtrat mit kohlensaurem Kalium der geringe Ueberschuss von Chlorbaryum ausgefällt und die concentrirte Flüssigkeit in der Kälte mit Kupferacetat versetzt. Das ausgewaschene Kupfersalz wird in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Der beim Eindampfen bleibende Rückstand kann durch Ausziehen mit verdünntem warmen Alkohol in einen löslichen und in einen unlöslichen Theil gesondert werden. Der lösliche Theil ist wahrscheinlich ein Gemisch von Di- und Monochinolin-carbonsäure. Durch wiederholte Sublimation erhält man in feinen Nadeln krystallisirende, bei 248.5 — 250° schmelzende Monochinolin-carbonsäure. Ihre Eigenschaften stimmen mit keiner der sechs bekannten Monochinolin-carbonsäuren überein und wird sie demnach von dem Verfasser als die letzte der sieben möglichen Monocarbonsäuren angesehen. Aus dem in verdünntem Alkohol unlöslichen Theil wird ebenfalls eine Monochinolin-carbonsäure isolirt, identisch mit der von Skraup aus *m*-Amidobenzoësäure erhaltenen (siehe diese *Berichte* XIX, 442).

Dennstedt.

Untersuchungen über die Phtalylasparaginsäure von A. Piutti (*Gazz. chim.* XVI, 1—27). Ueber einen Theil dieser Untersuchungen ist bereits in diesen *Berichten* XVIII, Ref. 157, referirt worden. — Neben dem bereits beschriebenen, bei 273 — 274° schmelzenden Phtal-diphenylaminaspartid wird aus dem Einwirkungsproduct der Phtalyl-asparaginsäure auf Diphenylamin ein zweites isomeres vom Schmelzpunkt 285 — 286° isolirt. — Bei der Einwirkung von überschüssigem,

alkoholischem Ammoniak auf die Aspartide bildet sich Diphenylamin-fumarid vom Schmelzpunkt 275—276° nach der Gleichung:



Die Verbindung nimmt 1 Molekül Brom auf und mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 200° erhitzt, spaltet sie sich in Diphenylamin und Fumarsäure.

Einwirkung von Methylanilin auf Phtalylasparaginsäure. Zunächst vereinigen sich die beiden Substanzen zu dem entsprechenden Salz, das bei 150° Wasser verliert und sich in Phtalyl-

methylphenylasparagin, $\begin{array}{c} \text{CON} < \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \cdot \text{C}_2\text{H}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$, verwandelt, und weiter COOH

in Phtalylmethylphenylaspartid, kleine glänzende bei 258—260° unter

Zersetzung schmelzende Nadeln, $\text{O} \begin{array}{c} \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CO} \end{array}$, die sich

jedoch, kaum gebildet durch weitere Einwirkung des Methylanilins unter Abspaltung von Phtalimid in Methylphenylamidofumarsäure,

$\begin{array}{c} \text{CON} < \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH} \end{array} \cdot \text{COOH}$ (Schmp. 128°), und in Dimethylphenylaminfumarid ver-

wandeln, $\text{O} \begin{array}{c} \text{C}(\text{N} < \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$ sternförmig gruppirte, bei 187.5° schmel-

zende Nadeln. Durch Einwirkung von Brom in Chloroform-Lösung erhält man das entsprechende Dibromid, das unter Zersetzung bei 206—207° schmilzt.

Deunstedt.

Ueber die Einwirkung der Halogene auf das Pyrrol in Gegenwart der Alkalihydrate von G. Ciamician und Paul Silber (*Gazz. chim.* XVII, 39—45; s. u. diese Berichte XVIII, 1763). Die Resultate ihrer Untersuchung werden von den Verfassern in folgender Weise kurz zusammengefasst. — Die Halogene in alkalischer Lösung greifen alle das Pyrrol an, aber in sehr verschiedenem Grade. Die Hypochloride oxydiren und verwandeln es in Bichlormalein und Bichloressigsäure, während der Stickstoff in Form von Ammoniak abgespalten wird. Das Brom in alkalischer Lösung oxydirt auch, aber

ohne den Stickstoff zu eliminiren, es bildet sich Dibrommaleinimid. — Jod liefert nur Tetrajodpyrrol. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass sich in allen drei Fällen zunächst das Tetrasubstitutionsproduct bilde, und dass das Chlor und das Brom erst auf diese weitere Einwirkung ausübe.

Dennstedt.

Ueber die Constitution des Pyrrols von G. Ciamician (*Gazz. chim.* XVI, 46—63). Trotz der ausgedehnten Untersuchungen lässt sich bisher eine zweifellose Constitutionsformel des Pyrrols nicht aufstellen, mit Sicherheit ist nur anzunehmen, dass man es im Pyrrol mit einem secundären Amin und einer geschlossenen Kette zu thun hat; in welcher Weise aber die doppelten Bindungen innerhalb derselben vertheilt sind, bleibt durch weitere Untersuchungen festzustellen. — Zum Schluss macht der Verfasser einen ersten Versuch zur Bestimmung der Isomerie in den Pyrrolderivaten und der Stellung der substituierenden Radicale, wie sie sich aus seinen namentlich in Gemeinschaft mit Silber ausgeführten Arbeiten unter Berücksichtigung der Synthesen von L. Knorr und C. Paal ableiten lassen.

Dennstedt.

Ein ökonomisches Colorimeter von C. Giannetti (*Gazz. chim.* XVI, 65—73). Der neue Apparat schliesst sich den von Houtou-Labillardière und Dubusq construirten an und hat den Vortheil, dass er sich mit den einfachsten Mitteln herstellen lässt. Was die genaue Construction anbelangt, so muss auf die mit Zeichnungen versehene Originalabhandlung verwiesen werden. — Sein Princip beruht darauf, dass man durch zwei gleiche in einem Kasten befindliche vertical stehende Glascylinder mit Hülfe eines Reflectors Licht hindurchtreten lässt, das dann von einem Spiegel in das Auge des Beobachters geworfen wird. Der eine Cylinder wird mit der Normal, der zweite mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, wobei man am besten dafür Sorge trägt, dass die letztere etwas dunkler gefärbt ist. Mit Hülfe eines einfachen Hebers wird dann aus dem dunkleren Cylinder so viel Flüssigkeit abgelassen, bis die reflectirten Bilder gleiche Farbennüancen zeigen und aus der Höhe der zurückgebliebenen Flüssigkeit berechnet sich der Gehalt an färbender Substanz. Bei schwach, namentlich gelb gefärbten Flüssigkeiten kann die Empfindlichkeit dadurch gesteigert werden, dass man die Bilder durch gefärbte Glasplatten beobachtet.

Dennstedt.

Beitrag zur Theorie der Essiggährung und zur Technologie der Essigbildung von Abelardo Romegialli (*Gazz. chim.* XVI, 73—103). Die vorliegende Arbeit sucht über die Art der Ernährung des Essigpilzes (*Mycoderma aceti*) näheren Aufschluss zu bringen. In Betreff der organischen Nährmittel soll dieser Zweck durch Aschenanalysen des Pilzes, in Betreff der organischen durch Culturen er-

reicht werden. — Was die gefundenen Resultate anbelangt, so muss auf die ausführliche Originalabhandlung verwiesen werden.

Demstedt.

Ueber eine Umwandlung des Chinons in Hydrochinon von Giacomo Ciamician (*Gazz. chim.* XVI, 111—112). Um sich die ungestörte Fortsetzung seiner Untersuchungen zu sichern (s. Liebermann, *diese Berichte* XVIII, 3193), veröffentlicht der Verfasser folgendes Bruchstück aus einer Arbeit über die Einwirkung des Lichtes auf die Umwandlung organischer Substanzen. — Während der Sommer- und Herbstmonate wurde eine Lösung von Chinon in verdünntem Alkohol (20 g Alkohol von 91 pCt. und 150 g Wasser) in einer nahezu gefüllten Flasche von weissem Glase dem directen Sonnenlichte ausgesetzt. Schon nach einigen Tagen nahm die Flüssigkeit eine gelbbraune Färbung an, die bis zum Schlusse bestehen blieb. — Nach fünfmonatlicher Einwirkung hatte sich das Chinon fast vollständig in Hydrochinon unter Oxydation des Alkohols zu Aldehyd verwandelt: $C_6H_4O_2 + C_2H_6O = C_6H_6O_2 + C_2H_4O$. Ausserdem fanden sich in den Mutterlaugen, welche bei der Reinigung des Hydrochinons zurückblieben, geringe Mengen eines sauren Körpers, der weiter untersucht werden soll. — Dass die Umwandlung in der That durch den Einfluss des Lichtes stattgefunden hat, soll durch Wiederholung des Versuches im Dunkeln sichergestellt werden.

Demstedt.

Ueber Orthoisopropylphenol von M. Fileti (*Gazz. chim.* XVI, 113—131). In einer früheren Mittheilung beschrieb Verfasser das Orthoisopropylphenol als eine bei 213.5—214.5° siedende Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung zu bei 8—10° schmelzenden Krystallen erstarrte. Zur Darstellung grösserer Mengen werden 10 g Cumidin in 120 g Wasser suspendirt und 35 cem Schwefelsäure (Dichte = 1.3) zugefügt und bis zur völligen Lösung des gebildeten Sulfates erwärmt. Durch die in einer Kältemischung abgekühlte Flüssigkeit wird ein Strom von Salpetrigsäureanhydrid geleitet, so dass die Temperatur unter 10° bleibt. Sobald das Sulfat fast vollkommen verschwunden ist, wird das Einleiten unterbrochen und stark agitirt, bis der letzte Rest des Salzes verharzt ist. Man fügt 200 cem Wasser hinzu, überlässt einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst; es entweicht Stickstoff und das Orthoisopropylphenol scheidet sich ab. Man zieht mit Aether aus und fractionirt den Rückstand. Bei Einhaltung dieser Vorschrift erhält man 60—65 pCt. der theoretischen Ausbeute. Gleichgute Ausbeute erhält man bei Anwendung von Kaliumnitrit. Die frisch bereitete Substanz ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die sich am Lichte bald gelb, dann roth färbt, sie siedet bei 212—212.5° (corr.). Dichte bei 0° = 1.01243, bei 100° = 0.98765, Ausdehnungscoefficient zwischen 0 und 100° = 0.0009138. —

Die Substanz zum Erstarren zu bringen ist dem Verfasser nicht wieder gelungen. Trotz der verschiedenen Siedepunkte der betreffenden Aethyläther hält der Verfasser sein Orthoisopropylphenol mit dem von Spica (*Gazz. chim.* X, 246) dargestellten identisch.

Acetylverbindung, $C_6H_4 \begin{matrix} < C_3H_7 \\ O \end{matrix} \cdot C_2H_3O$, Siedep. 228.7° (corr.).

Methyläther, $C_6H_4 \begin{matrix} < C_3H_7 \\ O \end{matrix} \cdot CH_3$, Siedep. 198—199° (corr.)

Aethyläther, Siedep. 208.6 — 209.6° (corr.). Spica giebt 213° an.

Monobromorthoiso-propylphenol, $C_6H_3 \begin{matrix} < C_3H_7 & (6) \\ & OH & (1) \\ & Br & (4) \end{matrix}$, feine,

weisse, bei 47—49° schmelzende Nadeln, welche gegen 250° unter theilweiser Zersetzung sieden. Sein Methyläther siedet bei 250.4 bis 251.4° (corr.).

Bibromorthoiso-propylphenol, $C_6H_3 \begin{matrix} < C_3H_7 & (6) \\ & OH & (1) \\ & Br & (2) \\ & Br & (4) \end{matrix}$, eine farb-

lose, am Lichte gelb werdende nicht destillirbare Flüssigkeit, bei —30° noch nicht erstarrend.

Nitrosoorthoiso-propylphenol, $C_6H_3 \begin{matrix} < C_3H_7 & (6) \\ & OH & (1) \\ & NO & (4) \end{matrix}$, wenig

beständige, weisse Flocken, die, mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung oxydirt, das bei 86° schmelzende Paranitroorthoiso-propylphenol geben, welches auch durch directes Nitriren des Orthoisopropylphenols erhalten wird, neben einem zweiten nicht rein dargestellten Oele (Orthonitroorthoiso-propylphenol?). Die bei 86° schmelzende Verbindung giebt ein bei 87—88° schmelzendes Bromderivat.

Parabromorthonitroorthoiso-propylphenol,

$C_6H_2 \begin{matrix} < C_3H_7 & (6) \\ & OH & (1) \\ & NO_2 & (2) \\ & Br & (4) \end{matrix}$, erhalten durch Nitriren von Parabromorthoiso-

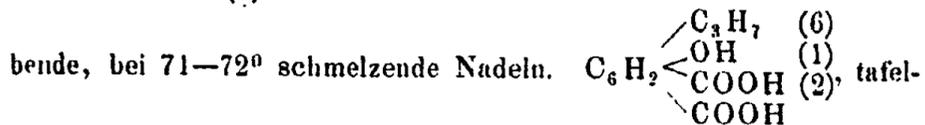
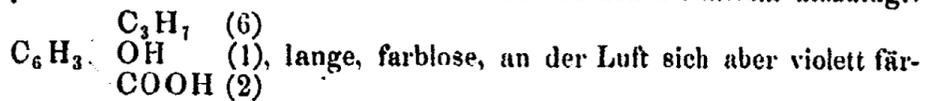
propylphenol in Eisessig. Lange, feine, lebhaft gelb gefärbte Nadeln. Schmelzp. 33°. Entspricht dem unter gleichen Bedingungen von Hübner und Brenken erhaltenen bei 88° schmelzenden Bromnitrophenol.

Orthobromparanitroorthoiso-propylphenol,

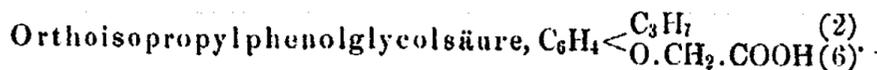
$C_6H_2 \begin{matrix} < C_3H_7 & (6) \\ & OH & (1) \\ & Br & (2) \\ & NO_2 & (4) \end{matrix}$, erhalten entweder durch Bromiren des reinen Para-

nitroorthoisopropylphenols oder durch Nitriren des Dibromisopropylphenols. Weisse, perlmutterglänzende, bei 88° schmelzende Blättchen.

Mono- und Diorthoisopropylphenolcarbonsäure. Man erhält ein Gemisch dieser Säuren, wenn man während 8 Stunden einen Strom feuchter Kohlensäure über auf 150° erwärmtes Orthoisopropylphenol leitet und nach und nach kleine Stückchen Natrium hinzufügt:



oder auch nadelförmige, bei 295° unter Zersetzung schmelzende Krystalle.



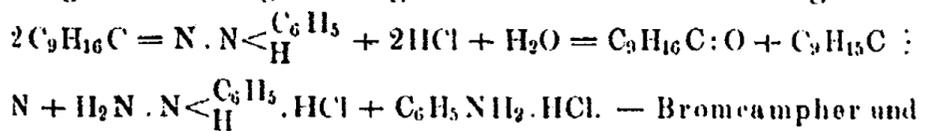
Man erwärmt 12 g Orthoisopropylphenol auf dem Wasserbade mit 20 g Monochloressigsäure und fügt nach und nach 50 g Natronlauge (Dichte = 1.53) hinzu; man verdünnt mit Wasser, fällt mit Salzsäure und digeriert mit Ammoniumcarbonat. Mit Aether wurden 3 g unangegriffenes Phenol ausgezogen und mit Salzsäure angesäuert 12 g Säure ausgefällt. Aus siedendem Wasser umkrystallisiert, zeigt sie den Schmelzpunkt 130—131°.

Phosphorsäureäther des Orthoisopropylphenols, $\text{PO}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7)_3$, siedet unzersetzt unter einem Drucke von 28 cm bei 375—380°.

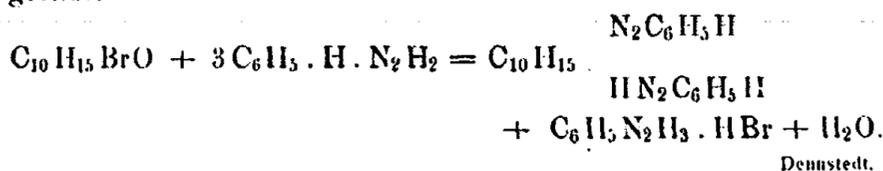
Orthobromcumol, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_7 \quad (1) \\ \text{Br} \quad (2) \end{array}$, erhalten durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Orthoisopropylphenol. Farbloses bei 205—207° siedendes Liquidum. Dennstedt.

Untersuchungen über die Camphergruppe von L. Balbiano (*Gazz. chim.* XVI, 132—139). Leitet man durch in alkoholfreiem Aether gelöstes Camphophenylhydrazin (siehe diese Berichte XVIII, Ref. 663) einen Strom trockener Salzsäure, so bilden sich das Nitril der Campholensäure (siehe diese Berichte XVI, 2982 und XVI, 2059), salzsaures Anilin und nicht definierte, harzige Substanzen, $\text{C}_{10}\text{H}_{16} = \text{N} \cdot$

$\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} + \text{HCl} = \text{C}_9\text{H}_{15}\text{C} : \text{N} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$. Bei Gegenwart von Wasser wird durch Salzsäure Campher und Phenylhydrazin zurückgebildet, aber gleichzeitig auch das Nitril und Anilin gebildet:



Benzyldiazin. Mischt man Bromcampher (1 Mol.) und Phenylhydrazin (3 Mol.) und erwärmt auf dem Wasserbade, so schmilzt der Bromcampher und löst sich im Phenylhydrazin auf. Nach einstündigem Erwärmen wird mit Aether ausgezogen, welcher eine in glänzenden Blättchen krystallisirende Substanz zurücklässt; es ist salzsaures Phenylhydrazin. — Der mit verdünnter Salzsäure gewaschene ätherische Auszug hinterlässt eine feste gelbrothe Masse, die durch Destillation im Wasserdampf von unangegriffenem Bromcampher befreit, der Analyse unterworfen wurde. Dieselbe führte zu Zahlen, die der Formel $C_{22}H_{28}N_4$ entsprechen. — Der Verfasser nennt die Substanz Camphenyldiphenyldihydrazin, indem er mit dem Namen Camphyl das dreiwertige Radical $C_{10}H_{15} \equiv$ belegt. Die Substanz ist amorph, hart, gelbroth, schmilzt bei 55° und hat sich nach der folgenden Gleichung gebildet:



Ueber die Umwandlung des Pyrrols in Pyridin von Giacomo Ciamician (*Gazz. chim.* XVI, 140—141). Die Bildung des Chlorpyridins bei der Einwirkung von Chloroform auf Pyrrolkalium ist von Ciamician und Dennstedt in folgender Weise aufgefasst worden, entweder $C_4H_4NK + CHCl_3 = C_4H_4N \cdot CCl + KCl + HCl$ oder $C_4H_4NK + CHCl_3 = C_4H_3ClN \cdot CH + KCl + HCl$ (siehe *diese Berichte* XIV, 1153 und XV, 1172). Im ersten Falle würde das Chlor in die Parastellung gegenüber dem Stickstoff treten, im zweiten in eine der anderen. In den citirten Abhandlungen wurde der ersten Auffassung der Vorzug gegeben. Bei der Einwirkung des Brompyridins wurde in analoger Weise das Brompyridin Hofmann's erhalten. — Diesem kommt aber, wie Weidel jetzt (*Monatsh. f. Chem.* 6, 664, *diese Berichte* XVIII, Ref. 633) gezeigt hat, die Metastellung zu. Nach dem Verfasser wäre demnach die zweite Gleichung vorzuziehen. — Endlich ist das Chlorpyridin aus dem Pyrrol nicht identisch mit dem von Lieben und Haitinger aus der Chelidonsäure erhaltenen (*Monatsh. f. Chem.* 6, 235, *diese Berichte* XVIII, 929), dem die Parastellung zugeschrieben wird.

Dennstedt.

Neue Untersuchungen über das Naphtalin von Icilius Guareschi (*Gazz. chim.* XVI, 142—153). Nach der Behandlung des bei $81-82^\circ$ schmelzenden Dibromnaphtalins (30 g) mit Brom (25 g) unter Abkühlung mit Eis lassen sich zwei Tetrabromide des Dibromnaphtalins isoliren. Das eine schmilzt bei $173-174^\circ$ und giebt beim Behandeln mit alkoholischem Kali bei 175° schmelzendes Tetrabrom-

naphtalin, welches durch Oxydation mit Chromsäure in Tetrabromnaphtochinon (Schmp. 224—225°) und Dibromphtalid (Schmp. 188—189°) übergeht. — Das zweite Tetrabromid des Bibromnaphtalins, das schwieriger rein zu erhalten ist, schmilzt gegen 100° und giebt mit alkoholischem Kali ein bei 119—120° schmelzendes Tetrabromnaphtalin. (Siehe a. diese Berichte XIX, 1154.)

Denstedt.

Fumaride und Succinide einiger secundärer Monamine von A. Piutti (*Gazz. chim.* XVI, 153—151). Die aus der Phtalylasparaginsäure erhaltenen Fumarsäurederivate (siehe Ref. 1) sind mit den direct aus der Fumar- und Maleinsäure zu erhaltenden identisch. — Durch Einwirkung der Malein- und Fumarsäure auf Diphenylamin und Methylanilin werden erhalten: Diphenylfumaraminsäure bei 120 bis 121°, Diphenylaminfumarid bei 275—276°, Methylphenylfumarinsäure mit einem Molekül Wasser gegen 100°, wasserfrei bei 128°, Methylphenylaminfumarid bei 187.5—188° schmelzend. Aus Bernsteinsäure mit Methylanilin wurden erhalten: Methylphenylaminsuccinid bei 156.5° und Aethylphenylaminsuccinid bei 106° schmelzend.

Denstedt.

Ueber den gelatineartigen Zustand der Eiweissstoffe von W. Michailow und G. Chopin [Vorläufige Mittheilung] (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1886 (1) 303—311). Werden gleiche Volumina filtrirten Eiweiss und käuflichen Ammoniaks zusammengemischt und erwärmt, so erstarrt das Gemisch beim Abkühlen zu einer durchsichtigen, glasartigen Masse, die bei wiederholtem Erwärmen wieder flüssig wird und bei erneutem Abkühlen immer wieder zu Gelatine erstarrt. In dem Waschwasser von dieser Gelatine kann, wenn nicht zu lange und nicht über 100° erwärmt worden war, kein Schwefel nachgewiesen werden. Um mittelst Aetzkali nicht die Liberkühnsche Gallerte (d. h. Gelatine, die sich beim Erwärmen nicht wieder löst), sondern Gelatine zu erhalten, muss zu doppelt verdünntem Eiweiss, das zu $\frac{2}{3}$ des Volums eingedampft wird, vorsichtig mittelst eines Glasstabes sehr wenig Kalilauge zugesetzt werden. Beim Waschen der auf diese Weise entstehenden Eiweiss-Gelatine geht aber, wenigstens ein Theil des unoxydirten Schwefels in das Waschwasser über. Aehnliche Resultate werden durch Einwirken von Essig- und Orthophosphorsäure erhalten. Durch Pepsin wird das Gelatine-Eiweiss fast gar nicht verdaut, Trypsin dagegen wirkt auf dasselbe sehr leicht ein. Aus ihren bis jetzt aufgestellten, aber noch nicht abgeschlossenen Versuchen ziehen Michailow und Chopin folgende Schlussfolgerungen: 1. Die Eiweissstoffe ebenso wie die ihnen verwandten leimgebenden Substanzen können im Gelatine-Zustand erhalten werden. Auf diese Weise kommt also zu den Lösungen und Nieder-

schlagen von Eiweissstoffen, noch ein dritter Zustand derselben hinzu, nämlich der der Gelatine. 2. In diesen Zustand können die Albumine, Globuline, Acidalbumine, Alkalialbumine und das Kasëin übergeführt werden, nicht aber die Peptone. Weder Säuren noch Alkalien bewirken die Umwandlung von vollkommen reinen Peptonen in Gelatine. 3. Durch den Widerstand der in den Gelatine-Zustand übergegangenen Eiweissstoffe gegen die Einwirkung von Fermenten lassen sich vielleicht die Unveränderlichkeit der Gewebe und deren Elemente bei den Fermentprocessen der sogenannten Cellularverdauung bei den Wirbellosen und noch manche andere Metamorphosen erklären. 4. Die polarimetrischen Daten in Betreff der geringeren Rotationsfähigkeit der im Eiereiweiss präformirten und künstlich condensirten Gelatine im Vergleich zu der Polarisation des flüssigen Eiweiss bestärkt die frühere Lehmann'sche, neuerdings von Gautier modificirte Ansicht, dass das Eiereiweiss, abgesehen von den Globulinen, ein Gemisch von zwei Albuminen ist, und zwar eines condensirten und nicht condensirten. 5. Die Entwicklung der Gelatine beim Liegen und namentlich beim Bebrüten der Eier wird durch Abnahme des Wassergehalts des Eiweiss und Zunahme der Menge von Alkalien, wahrscheinlich in Form von Carbonaten, bedingt. 6. Durch die Annahme, dass das Eiereiweiss nicht nur Globulin und Albumin, sondern auch die Gelatine sowohl des ersteren, als auch des letzteren enthält, erhalten alle bis jetzt zur Darstellung von reinem Eiweiss ausgearbeiteten Methoden eine ganz neue Beleuchtung, indem die verschiedenen hierzu, gleichsam unbewusst, angewandten Manipulationen sich nun erklären lassen. Um reines Albumin zu erhalten, muss man also nicht nur die Globuline, Salze und Basen, sondern auch die Gelatine entfernen. Wenn die organisirten Eiweissstoffe der Gewebe nun in der That weder flüssige, noch feste Eiweissstoffe sein, sondern wie die künstlich erhaltene Gelatine, zwischen diesen beiden stehen sollten, so gewinnt die vergleichende Erforschung der Verdaulichkeit lebender und tochter Gewebe ein erhöhtes Interesse. Mit dieser Erforschung sind die Verfasser augenblicklich beschäftigt.

Jawein.

Untersuchung einiger ätherischer Oele von N. Waeber (*Pharm. Zeitschr. f. Russland* 25, No. 26, pag. 401). Der Verfasser hat 21 verschiedene ätherische Oele mit Rücksicht auf ihre Löslichkeit in Alkohol, Refractionsvermögen und die Farbenänderungen, welche sie beim Zusatz verschiedener Reagentien erleiden untersucht und giebt die Resultate seiner Arbeit in einer umfangreichen Tabelle wieder.

Mylins.

Ueber den Bitterstoff der Kalmuswurzel von Hermann Thoms (*Arch. Pharm.* (3) 24, 466—481). Die von Faust (*Arch. Pharm.* 1867, 214) ausgesprochene Ansicht, dass der in der Kalmus-

wurzel enthaltene Bitterstoff als ein stickstoffhaltiges Glycosid zu betrachten sei, ist nach dem Verfasser irrthümlich und muss darauf zurückgeführt werden, dass Faust den Bitterstoff nicht in reiner Form dargestellt, sondern mit einem Gemisch von Acorin und Calamin gearbeitet hat. — Das Rhizom von *Acorus Calamus* L. enthält neben ätherischem Oele, einem Weichharz und Stärke, einen Bitterstoff, das Acorin und ein Alkaloid, das Calamin. Das Acorin hat die Zusammensetzung $C_{36}H_{60}O_6$ und spaltet beim Behandeln mit verdünnten Säuren und Alkalien im Wasserstoffstrome, ferner mit Fermenten ätherisches Kalmusöl und Zucker nach folgender Gleichung ab: $C_{36}H_{60}O_6 = 3C_{10}H_{16} + C_6H_{12}O_6$. Es ist einer leichten Oxydation fähig und geht unter Sauerstoffaufnahme und Wasserabspaltung in ein indifferentes Harz, das Acoretin von der Zusammensetzung $C_{36}H_{58}O_7$ über. Letzteres ist durch nascirenden Wasserstoff aus alkalischer Lösung reducierbar und giebt als Endproducte ätherisches Oel und Zucker. Das in der Kalmuswurzel fertig gebildete Weichharz ist mit dem Acoretin identisch.

Proskauer.

Physiologische Chemie.

Chemische Untersuchung der Nervensubstanz von Josephine Chevalier (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 10, 97 — 105). Mit Unterstützung von Hoppe-Seyler analysirte Verfasserin die Substanz des Nervus ischiadicus vom Menschen. Die Substanz wurde mit einem Gemisch von 2 Theilen absoluten Alkohols und einem Theil Aether ausgezogen, die Extracte bei 50° eingedampft, der Rückstand (I) mit kaltem Alkohol extrahirt, das Extract bei 55° verdunstet (I A), aus dem Rest von I ein Aetherextract (I B) und schliesslich mit Alkohol von 55° C. ein Extract I C hergestellt. I A gab an Aether den mit I Aa bezeichneten Extract ab, der Rückstand wird mit I Ab bezeichnet. Die mit Alkohol-Aether extrahirte Nervensubstanz gab an Alkohol von 50° das Extract II ab, welches beim Erkalten nicht den reichlichen weissen Niederschlag II A fallen lässt, den der Nerv vom Rind liefert, und beim Eindampfen den Rückstand II B liefert. II B wurde wie I in drei in kaltem Alkohol, in Aether resp. in warmem Alkohol lösliche Theile zerlegt. Die restirende Nervensubstanz wurde mit etwas Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren 12 Stunden auf 120° erwärmt, die er-

haltene Flüssigkeit, welche abfiltrirt wurde, hinterliess einen Rückstand von Glutin, welches im Betrage von 12.19 pCt. der Gesamtnervenssubstanz als dem Bindegewebe der Nervenfasern entstammend, bei Berechnung der unten zusammengestellten Analysen der Nervenssubstanz in Abzug gebracht ist. Die auf dem Filter gebliebene Substanz wurde mit Magensaft behandelt, um Eiweissstoffe in Lösung zu bringen, das nicht verdaute für kurze Zeit in Normalnatronlauge eingebracht, um Neurilemm und unverdaut gebliebene Eiweissstoffe zu lösen, die erhaltene Lösung mit Salzsäure neutralisirt, getrocknet und verascht. Zur Bestimmung von Cholesterin, Lecithin, Fettsäuren und Cerebrin wurden die Rückstände I Aa, I B und II B einzeln in Alkohol gelöst, mit alkoholischer Kalilösung verseift, eingedampft. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, und mit Aether ausgeschüttelt, welcher neben Cholesterin auch ziemlich viel Seifen aufnahm. In der wässrigen Lösung wurden die Seifen durch Salzsäure zerlegt, die Fettsäuren in Aether aufgenommen und bei 50° getrocknet. Die ausgeschüttelte wässrige Lösung wurde eingedampft und verkohlt, und in dem Wasserextract der Kohle die Phosphorsäure bestimmt. Durch Multiplication des gefundenen Magnesiumpyrophosphat mit 7.2703 wurde der Lecithin-gehalt und aus der Differenz das Cerebrin berechnet. I Aa enthielt neben wenig Cerebrin viel Lecithin, so dass die Gegenwart von freiem Lecithin ohne Zweifel ist; ferner enthielt es viel Cholesterin und Fett (vorzugsweise Olein), welches nach Verfasser nicht der Nervenssubstanz, sondern dem eingelagerten Fettgewebe zuzuschreiben ist, und daher in Stab II der Analysentabelle nicht mit aufgeführt ist. In I Ab und I C fand sich Lecithin und Cerebrin in gleichem resp. annähernd gleichen Mengen, so dass Verfasser hier eine Verbindung derselben zu Protagon annimmt; allerdings würde dasselbe relativ mehr Lecithin enthalten als das Liebreich'sche.

	Nervenssubstanz (trocken)	
	I. Fetthaltig	II. Fettfrei berechnet
Cerebrin	5.18 pCt.	11.30 pCt.
Lecithin	14.80 »	32.57 »
Cholesterin	5.61 »	12.22 »
Eiweiss	16.89 »	36.80 »
Neurilemm etc.	1.90 »	4.04 »
Neurokeratin	1.40 »	3.07 »
Fettsäuren	54.18 »	— »

Herter.

Kleinere Mittheilungen von E. Salkowski (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 10, 106—122). Ueber das Vorkommen von Schwefel in den Faeces. Heffter, welcher unter Leitung von O. Nasse arbeitete, hat als Quelle der unterschwefligen Säure des Harns den im Darmkanal durch Fäulniss sich bildenden Schwefelwasserstoff angesprochen, welcher, in Schwefelalkali verwandelt, resorbirt und im Blut theils in unterschwefligsaures Salz, theils in schwefelsaures Salz übergeführt werde¹⁾. Verfasser theilt nun einschlägige Beobachtungen mit, welche zuerst in Gemeinschaft mit A. Auerbach²⁾ bei einem Hund gemacht wurden, welcher mit Phenol gefüttert wurde. Die Faeces des Hundes, dessen Harn viel unterschweflige Säure enthielt, lieferten beim Destilliren mit Salzsäure (nicht mit Essigsäure) freien Schwefel im Destillat. Bei gemischter Kost wurde diese Beobachtung regelmässig gemacht; die Ausbeute an Schwefel wechselte mit dem Gehalt des Harns an unterschwefliger Säure. Verfasser erklärt dieselbe durch einen Gehalt der Faeces an unterschwefligsaurem Salz; in diesem Falle musste das Destillat schweflige Säure enthalten, wovon in der That Spuren vorhanden zu sein schienen. Die unterschweflige Säure könnte aus dem Taurin durch Reduction hervorgehen, entsprechend dem Verhalten von eingeführtem Taurin beim Kaninchen³⁾.

Historische Notiz zur Methode der Schwefelbestimmung in schwefelarmen organischen Verbindungen. Hammarsten's Modification der Liebig'schen Methode (*diese Berichte* XIX, 110) ist im Princip identisch mit der Liebig-Carius'schen⁴⁾, welche Salpetersäure vom Gewicht 1.2 vorschreibt. Nach Verfasser (abweichend von Hammarsten) kann von vornherein Säure vom Gewicht 1.5 benutzt werden⁵⁾.

Zur Hüfner'schen Methode der Harnstoffbestimmung. Salkowski empfiehlt nach dem Vorgange von Eykman (*diese Berichte* XVII, Ref. 449) den Harnstoff durch Knop's Reagens in der Siedehitze in dem für die Bestimmung der Salpetersäure mittelst Eisenchlorür gebräuchlichen Apparat zu zersetzen. Der 10 bis 20fach verdünnte Harn wird nach Zusatz von 2 Tropfen Salzsäure ausgekocht⁶⁾ (vorheriges Durchleiten von Kohlensäure dient nach

¹⁾ Mittheilung an die naturforschende Gesellschaft zu Rostock 1885. Nach H. (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 38, 501) spricht S.'s Befund nicht gegen die Bildung der unterschwefligen Säure im Blut; aus diesem kann ein Theil in den Darm übertreten.

²⁾ *Arch. f. pathol. Anat.* 77, 226.

³⁾ Salkowski, *Arch. f. pathol. Anat.* 58, 460.

⁴⁾ Fresenius, *Quantitative Analyse* 5. Aufl. 614, 1870.

⁵⁾ *Arch. f. pathol. Anat.* 60, 328.

⁶⁾ Ammoniak entweicht dabei nicht in bestimmbar Mengen.

der Angabe von Weyl zur schnelleren Austreibung der Luft), und dann die Bromlauge (5 ccm Brom, 60 ccm Natronlauge vom spec. Gew. 1.34, 30 ccm Wasser) einströmen lassen. — Verfasser verwendet dieses Verfahren auch zur Bestimmung von Ammoniak resp. organisch gebundenen Stickstoff in stark verunreinigten Wässern.

Ueber die Neubauer'sche Methode zur Bestimmung des Kreatinins im Harn. Verfasser empfiehlt für Menschenharn folgende Modification: 240 ccm Harn werden durch vorsichtigen Zusatz von Kalkmilch schwach alkalisirt¹⁾, mit Calciumchlorid genau ausgefällt, auf 300 ccm aufgefüllt, nach 15 Minuten durch ein trockenes Filter filtrirt, vom Filtrat 250 ccm abgemessen und bis auf ca. 20 ccm eingedampft, mit ungefähr dem gleichen Volumen Alkohol absolut. durchgerührt, in einen etwas Alkohol absol. enthaltenden 100 ccm Messkolben gebracht, mit Alkohol bis zur Marke nachgespült; am nächsten Tage werden 80 ccm abfiltrirt, mit $\frac{1}{2}$ —1 ccm Chlorzinklösung versetzt und weiter nach Neubauer behandelt. Die erhaltene Chlorzinkverbindung muss frei von Chlornatrium sein; eventuell ist sie durch Waschen mit Wasser davon zu befreien. Die von Verfasser gefundenen Kreatininmengen schwankten zwischen 0.1928 und 0.5245 pCt. — Der Hundeharn enthält nach Voit bei Fleischfütterung neben Kreatinin auch Kreatin. Dies scheint auch für den Menschenharn zu gelten, denn wurde der Harn von der Kreatininbestimmung mit Salzsäure erwärmt, so wurden höhere Werthe erhalten, z. B. für die beiden oben erwähnten Harnproben 0.229 und 0.5772 pCt.

Ueber ein neues Verfahren zum Nachweis der Oxalsäure im Harn. Der bei Neubauer's Kreatininbestimmung erhaltene Alkoholniederschlag wird von Verfasser zur Aufsuchung der Oxalsäure benutzt; soll das Kreatinin nicht gleichzeitig bestimmt werden, so empfiehlt er, nur so viel Kalkmilch zuzufügen, dass das Filtrat neutral reagirt. 200 ccm Harn genügen.

Herter.

Die Ausscheidung des Schwefels im Harn von A. Heffter (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 38, 476—502). Verfasser untersuchte bei Hunden und Menschen die 24stündige Harnmenge. Er bestimmte in je zwei Portionen derselben (meist 20 ccm) die Gesamtmenge des Schwefels (a), die gepaarte und ungepaarte Schwefelsäure (c) und die nach dem Kochen mit Salzsäure restirende Menge Schwefel (b). Beim Kochen mit Salzsäure entweicht schweflige Säure, entsprechend der Hälfte des Schwefels der unter-

¹⁾ Zu stark alkalische Reaction muss nach dem Abmessen der 250 ccm durch Salzsäure abgestumpft werden, weil sonst Verluste an Kreatinin entstehen.

schwefligen Säure (während die andere Hälfte sich als freier Schwefel abscheidet). Verfasser berechnet daher die Menge der unterschwefligen Säure, indem er die Differenz zwischen a und b mit 2 multiplicirt. Diese Berechnung fällt etwas zu hoch aus, da von dem ausgeschiedenen Schwefel sich ein Theil verflüchtigt, und der Schwefel der Sulfoeyansäure gleichfalls verloren geht. Die Sulfoeyansäure ist besonders im menschlichen Harn vertreten, in welchem die unterschweflige Säure nur einmal gefunden wurde¹⁾. Verfasser berechnete die gefundenen Werthe in Procenten des Gesamtschwefels, indem er die Schwefelsäure mit α , die »unterschweflige Säure« mit β und den Rest mit γ bezeichnete. $\beta + \gamma$ umfasst den unvollständig oxydirten Schwefel der Autoren; der leicht oxydable Theil desselben (Lépine, vergl. Stadthagen, *diese Berichte* XIX, Ref. 360) umfasst β , und wahrscheinlich auch einen Bruchtheil von γ .

Es bestehen bedeutende individuelle Verschiedenheiten in der Schwefeloxydation bei gleicher Ernährung, wie folgende Tabelle zeigt. Sie enthält die bei Ernährung mit rohem Rindspansen erhaltenen Mittelwerthe.

	Von 100 S sind in Form von			
	α	β	γ	$\beta + \gamma$
Hund A	72 pCt.	12 pCt.	16 pCt.	28 pCt.
» B	56.9 »	24.8 »	18.3 »	43.1 »
» C	67.4 »	9.5 »	23.1 »	32.6 »

Als Hund A gekochten Rindspansen erhielt, sank β ; es sank noch tiefer im Hungerzustand (in einem Falle war es = 0); als dagegen die Fäulnisprocesse im Darm gesteigert wurden durch Fütterung mit fauligem Pansen, sowie auch bei Fütterung mit Fleisch und Stärke, trat eine Vermehrung von β ein.

Ernährung	Von 100 S sind in Form von			
	α	β	γ	$\beta + \gamma$
Hunger	71.3 pCt.	1.5 pCt.	27.2 pCt.	28.7 pCt.
Gekochtes Fleisch . .	74.7 »	6.3 »	19.0 »	25.3 »
Rohes » . .	72.0 »	12.0 »	16.0 »	28.0 »
Fauliges » . .	78.6 »	15.6 »	5.8 »	21.4 »
Stärke und Fleisch . .	73.7 »	24.4 »	1.9 »	26.3 »

¹⁾ Bei Typhus von Strümpell. *Arch. f. Heilkunde* 17. 390. 1876.

Während unter diesen verschiedenen Umständen die Summe $\beta + \gamma$ keinen grossen Schwankungen unterworfen war, wechselte der Werth von γ im entgegengesetzten Sinne wie der von β , der β -Schwefel (die unterschweflige Säure) entsteht also aus dem Rest des unvollständig oxydirten Schwefels durch die Fäulniss. Nach Verfasser (vergl. vorhergehendes Referat) bildet sich im Darm zunächst Schwefelwasserstoff, und aus diesem im Blut unterschweflige Säure. Bei Ernährung mit Fleisch und Rohrzucker betrug β 8.4, γ 19.1 pCt.

Bei Fütterung mit Brod schied Hund A aus α 51.9, β 27.3, γ 20.8 pCt., also entsprechend der Beobachtung von Voit und Bischoff relativ wenig Schwefelsäure, bei Fütterung mit Weizenkleber dagegen 82.2, 10.5, 7.3 pCt., also mehr Schwefelsäure als bei Fleischnahrung. Zusatz von Stärke zum Kleber schien die Darmfäulniss nicht zu vermehren, denn es wurde erhalten 86.7, 0.8, 12.5 pCt. Als der Hund neben Fleisch gesalzenen Speck bekam, verschwand β vollständig, die Schwefelsäure wurde gesteigert, α , β , γ betrug 82.7, 0.0, 17.3; bei Milchnahrung 70.1, 0.0, 29.9. Verfasser vermuthet, dass durch die gleichzeitige Verbrennung des Fettes die Oxydation der unterschwefligen Säure begünstigt wird.

Zwei Männer, H. und W., 26 resp. 41 Jahre alt, lieferten folgende Werthe:

Ernährung	Bei H.			Bei W.		
	von 100 S in Form von			von 100 S in Form von		
	α	β	γ	α	β	γ
Fleisch	74.6 pCt.	0.0 pCt.	25.4 pCt.	83.9 pCt.	12.8 pCt.	16.1 pCt.
Brod	66.9 »	9.3 »	24.8 »	66.9 »	13.3 »	19.8 »
Milch	76.2 »	0.0 »	23.8 »	83.0 »	6.2 »	10.8 »
Gemischt . . .	75.7 »	8.6 »	15.7 »	73.1 »	8.3 »	18.6 »

Die Versuche mit Zufuhr verschiedener schwefelhaltiger Substanzen sind nicht bei Schwefelgleichgewicht ausgeführt, daher ihre Resultate meist nicht ganz sicher. Nach Verfassers Berechnung resorbirte von Sulfur praec. (5 g) der Mensch 13—18 pCt. und oxydirte dieselben vollständig zu Schwefelsäure, der Hund A 19 pCt.¹⁾ und oxydirte 60 pCt.¹⁾ davon zu Schwefelsäure, während der Rest als unterschweflige Säure austrat. Für Schwefelnatrium (1 g)

¹⁾ Uebereinstimmend mit Regensburger, *Zeitschrift für Biologie* 12, 479, 1876.

berechnet sich $\frac{2}{3}$ Schwefelsäure $\frac{1}{3}$ unterschweflige Säure. Aus isäthionsaurem Natrium (3 resp. 2 g), welche Diarrhoe hervorrief ebenso wie der Schwefel, wurde nach Verfasser beim Hunde keine Schwefelsäure gebildet (gegen Salkowski¹⁾, 22 pCt. ging in unterschweflige Säure über, welche nach S. nur vom Herbivor gebildet wurde. Die Phenolsulfosäure (1 resp. 2 g) vermehrte die Schwefelsäure des Harns (mit Sanson²⁾, vergl. auch Salkowski³⁾, und zwar um 28 pCt.; 53 pCt. erschienen als unterschweflige Säure, 19 pCt. als γ -Schwefel (unverändert?) Schwefelsäure (2 g), welche nicht toxisch wirkte, lieferte in ähnlichem Verhältniss etwa zu 26 pCt. Schwefelsäure, zu 60 pCt. unterschweflige Säure, zu 14 pCt. γ -Schwefel. — Natriumbicarbonat (15 resp. 20 g) vermehrte nach Verfassers Berechnung die Schwefelsäure (78.6 pCt.) auf Kosten von β (9.3) und γ (11.9 pCt.). Die letzt erwähnten Versuche betreffen sämmtlich Hund A.

Herter.

Die aromatischen Verbindungen im Harn und die Darmfäulniss von E. Baumann (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 10, 123—133). Nach Verfasser stammen die bei höheren Thieren gefundenen aromatischen Verbindungen entweder dem Eiweiss und den darin präformirten aromatischen Atomcomplexen oder den in der Pflanzennahrung aufgenommenen Benzolderivaten. Letztere bilden sich im thierischen Organismus nicht aus fetten Körpern, während sie in den Pflanzen aus Gliedern der Sumpfgasreihe entstehen. An aromatischen Aetherschwefelsäuren sind im normalen Menschenharn 7 verschiedene Substanzen nachgewiesen. Das früher vermuthete Verkommen anderer noch ungenügend bekannter, ähnlicher Substanzen wurde neuerdings für Hundeharn und Pferdeharn erwiesen. Wird ersterer zum Syrup abgedampft, nach längerem Stehen in der Kälte von den ausgeschiedenen Salzen und dem Harnstoff abfiltrirt und die Lösung mit absolutem Alkohol im Ueberschuss versetzt, so erhält man eine syrupöse Fällung, welche sich grösstentheils in Weingeist (50 pCt.) löst. Absoluter Alkohol fällt aus dieser Lösung die fraglichen neuen Substanzen (während die Alkalisalze der bekannten Aetherschwefelsäuren in Lösung bleiben). Die aus 6 L Harn gewonnene Substanz lieferte 0.077 g Schwefelsäurehydrat.

Eine Reihe von Beobachtungen spricht für die Bildung der Aetherschwefelsäuren und der Oxysäuren des Harns bei der Fäulniss im Darmkanal. Verfasser untersuchte den Harn eines Patienten mit einer Dünndarmfistel, durch welche die nicht resor-

¹⁾ *Arch. f. pathol. Anat.* 66, 1876.

²⁾ *Canstatt's Jahresber.* 1869, 1, 349.

³⁾ *Arch. f. d. ges. Physiol.* 4, 92, 1871.

birten Speisereste und Darmsecrete in Form eines Breies entleert wurden. Dieser Brei besass keinen fauligen Geruch und enthielt weder Indol noch Skatol, wohl aber eine Spur Phenol und Oxysäuren und viel unveränderten Gallenfarbstoff und Gallensäuren. Der unterhalb der Fistel befindliche Darmabschnitt war monatelang ausser Function. Das Verhältniss der Schwefelsäure der Sulfate zu dem der Aethersäuren im Harn war 3 Wochen nach der letzten Entleerung von Faeces = 21.2:1; es waren darin kaum Spuren von Indoxyl und Phenol neben wenig Oxysäuren zugegen. 7 Wochen nach der Bildung der Fistel war das Verhältniss 15.8:1 (8 Tage nach Schluss derselben 8.1:1). Wahrscheinlich enthält demnach auch der Menschenharn noch andere als die bekannten Aetherschwefelsäuren, welche auch bei sehr eingeschränkter Darmfäulniss auftreten. Dass antifermentativ wirkende Substanzen die Aetherschwefelsäuren vermindern, wurde von v. d. Velden (*diese Berichte* IX, 1746) und von Schotten (*ebendas.* XVI, R. 2933) beobachtet. Baumann gelang es, bei einem hungernden Hunde durch Eingabe von Calomel, dessen fäulnisswidrige Wirkungen Wasiliew (*diese Berichte* XV, 535) beschrieb, die Ausscheidung von Aetherschwefelsäuren vollständig zu unterdrücken. Der Hund, welcher diarrhöische Entleerungen hatte, schied auch keine Spur von Indoxyl im Harn aus. Die Oxysäuren waren verringert, blieben aber während der ganzen Dauer des Versuches nachweisbar. Verfasser schliesst daraus, dass die hauptsächlichsten organischen Paarlänge der Aetherschwefelsäure (Phenol, Indoxyl u. s. w.) nur durch die Fäulniss im Darm entstehen, dass aber die aromatischen Oxysäuren, Hydroparacumarsäure, Paroxyphenyllessigsäure, vielleicht nur die letztere allein, ausser durch die Fäulnissprocesse im Darm auch in den Geweben gebildet werden¹⁾. Ihre Menge steht übrigens nicht im Verhältniss zu dem im Thierkörper umgesetzten Tyrosin. Denn als am 6. Tage dem Hunde 5 g Tyrosin verabfolgt wurden, erfolgte keine Vermehrung der Oxysäuren und kein Auftreten

¹⁾ E. Salkowski (»Ueber die Entstehung der aromatischen Substanzen im Thierkörper«, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 10, 265—272) beauftragt diese Folgerung. Er hält es nicht für erwiesen, dass die Fäulniss in Baumann's Versuch vollständig ausgeschlossen war. Es ist ihm sehr wohl denkbar, dass die Oxysäuren gewissermaassen das feinere Reagens für das Bestehen von Fäulnissvorgängen im Darm darstellen (vergl. Salkowski's Artikel »Fäulniss« in Ladenburg's *Handwörterbuch der Chemie*). Als Quelle der Fäulnisssubstrate bei hungernden Thieren sind mit F. Müller (»Ueber die Indican-ausscheidung bei Hunger«, *Mitth. a. d. med. Klinik zu Würzburg* 2, 347) die Darmsecrete anzusehen: Müller fand Indol und Phenol in den Faeces hungernder Hunde.

von Aetherschwefelsäure im Harn. Tyrosin und Phenylamidopropionsäure werden im Körper vollständig zersetzt. Schotten hat gezeigt, dass die Zersetzung dieser aromatischen Substanzen wesentlich bedingt ist durch die in ihnen enthaltene Amidgruppe und durch die Seitenkette mit 3 Kohlenstoffatomen. Sie werden vollständig zersetzt, vorausgesetzt, dass sie als solche resorbiert werden und nicht vorher durch die Darmfäulniss eine Abspaltung von Ammoniak erfahren haben. Die von Ploechl (*diese Berichte* XVII, 1620) dargestellte α -Amidozimmtsäure ($C_6H_5CH=CNH_2COOH$) verhält sich ebenso. 2.5 g derselben, welche in salzsaurer Verbindung einem Kaninchen in den Magen gebracht wurden, bewirkten weder Vermehrung der Hippursäure noch der Aetherschwefelsäuren im Harn (auch wurde sie nicht unverändert ausgeschieden). Die Hippursäure verschwand in obigem Calomelversuch am hungernden Hund ebenso wie die Aetherschwefelsäuren aus dem Harn: Verfasser schliesst daraus, dass sie ebenfalls ausschliesslich aus Producten der Darmfäulniss entsteht (den von E. und H. Salkowski als Vorstufen der Hippursäure erkannten aromatischen Säuren). Die Ausscheidung der Kynurensäure schwankte in obigem Calomelversuch zwischen 0.06 und 0.18 g täglich; sie wurde durch die Darmfäulniss nicht beeinflusst (die Bestimmung wurde nach Jaffé¹⁾ vorgenommen). Heter.

Bestimmung der Darmfäulniss durch die Aetherschwefelsäuren im Harn von V. Morax (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 10, 318—325). Verfasser suchte nach Vorgang von Baumann und mit dessen Unterstützung den Grad der Fäulniss im Darm unter Einwirkung verschiedener Substanzen durch Dosirung der Aetherschwefelsäuren des Harns zu bestimmen. Ein Hund, welcher im Normalzustand ein Verhältniss der Aetherschwefelsäuren (B) zur Schwefelsäure (A) $\frac{A}{B} = 6.04$ bis 9.8 (im Mittel circa 8) aufwies, zeigte einen Tag nach Einnahme von 5 g Jodoform das Verhältniss 13.7, vier Tage danach 35.8. Das Jodoform, welches keine Diarrhoe verursachte, wirkte also antiseptisch im Darm. Ein solcher Einfluss liess sich von 5 g Bismuthum subnitricum nicht constatiren; $\frac{A}{B} = 12.0, 12.7, 6.2$ (Diarrhoe), 7.5. Am hungernden Hunde liessen sich (in Uebereinstimmung mit Baumann, siehe *vorhergehendes Referat*) durch tägliche Dosen von 2 g Calomel die Aetherschwefelsäuren des Harns so gut wie ganz zum Verschwinden bringen, wie folgende Tabelle zeigt:

¹⁾ Aug. Schmidt, *Inaug.-Dissert.* Königsberg 1884.

Datum	Baryumsulfat		$\frac{A}{B}$	Bemerkungen
	A. aus Schwefelsäure	B. aus Aetherschweifelsäure		
21. Jan.	0.2295 g	0.0200 g	11.4	Keine Darmentleerung
22. »	0.4514 »	0.0285 »	15.8	Desgl.
23. »	0.1836 »	0.0024 »	71.6	Entleerung
24. »	0.0564 »	0.0005 »	110.4	
26. »	0.2706 »	0.0041 »	66.0	

Wie ersichtlich, verschwanden die Aethersäuren aber nur dann aus dem Harn, wenn gleichzeitig Darmentleerungen erfolgten; Verfasser schliesst daraus, dass die Wirkung des Calomels weniger auf seiner antiseptischen Eigenschaft beruht, als auf den durch das Calomel bewirkten Entleerungen des Darms. An dem in gewöhnlicher Weise ernährten Hunde wurde bei Zufuhr von Calomel ähnliches beobachtet; bei Diarrhoe stieg $\frac{A}{B}$ bis auf 39.5, fiel aber bis auf 6.1, als Obstipation eintrat. — Ricinusöl, Crotonöl, Magnesiumchlorid wirkten beim Hunde nicht laxirend. — Beim Menschen trat nach einem Löffel Ricinusöl bei starker Diarrhoe in den nächsten Stunden ein Sinken des Verhältnisses $\frac{A}{B}$ von 16.0 auf 7.1 resp. von 14.4 auf 9.8 ein. Nach Calomel 0.75 g war um die vierte resp. fünfte Stunde bei starker Diarrhoe $\frac{A}{B}$ von 15.7 auf 5.1 resp. 4.6 gefallen, um die achte Stunde stieg das Verhältniss bei abnehmender Diarrhoe wieder auf 7.2, um die zwölfte auf 23.5. In einem anderen Versuche war gar keine Verminderung der Aetherschweifelsäuren zu constatiren.

Herter.

Zur Kenntniss der Hippursäurebildung von H. Tappeiner (*Zeitschr. f. Biologie* 22, 236—240). Die von E. und H. Salkowski als Product der Eiweissfäulniss ausserhalb des Darmkanals aufgefundene und als Quelle der Hippursäure des Harns erkannte Phenylpropionsäure (*diese Berichte* XVIII, R. 643; XIX, R. 310) fand Verfasser im Panseninhalt vom Rinde bei Heufütterung. Die Flüssigkeit wurde mit Phosphorsäure schwach angesäuert, destillirt, der Destillationsrückstand zur Trockne verdampft und mit Aether wiederholt ausgekocht. Der Rückstand des Aetherextractes wurde neutralisirt, mit Aether gewaschen, wieder angesäuert und aufs Neue mit Aether extrahirt. Als Extract wurde ein Syrup (milchsäurehaltig?) gewonnen, der lange, dünne Prismen ausschied. Letztere bestanden aus Phenyl-

propionsäure; aus Wasser unkrystallisirt, schmolzen sie bei 47—48° und lieferten ein in kleinen Nadeln krystallisirendes Silbersalz mit 42.23 pCt. Silber (berechnet 42.02 pCt.). Verfasser lässt es unentschieden, ob die Säure im Heu präformirt war.

Herter

Untersuchungen über die Amidosäuren, welche bei der Zersetzung der Eiweissstoffe durch Salzsäure und durch Barytwasser entstehen. Zweite Abhandlung von E. Schulze und E. Bosshard (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 10, 134—145). Vorläufig mitgetheilt, *diese Berichte* XVIII, 388; s. a. *diese Ber.* XIX, R. 108. Die Methode Pasteur's, optisch inactive organische Substanzen durch Pilze in ihre rechts und links drehenden Componenten zerlegen zu lassen, wurde mit Unterstützung von J. Lewkowitsch (vergl. *diese Berichte* XV, 1505; XVI, 1568) und C. Cramer auf Leucin und Glutaminsäure angewandt. *Penicillium glaucum*, von schimmelndem Käse stammend, wurde auf sterilisirtem Pflaumendecoct gezüchtet und auf den Gährlösungen ausgesät, welche in 500 bis 700 ccm Wasser 3 g Leucin oder Glutaminsäure neben Kaliumchlorid, Magnesiumsulfat, Monocalciumphosphat, Monokaliumphosphat, Ammoniumchlorid und freier Phosphorsäure enthielten. Nach 5 bis 6 Wochen wurden die Pilze abfiltrirt. Die Leucinlösungen wurden eingedampft, der Rückstand mit warmem, ammoniakalischen Weingeist extrahirt und die beim Erkalten abgeschiedenen Blättchen durch Umkrystallisiren gereinigt. Es wurden 0.9 g Leucin wiedergewonnen, welches, in Salzsäure von 20 pCt. gelöst, eine ebenso starke Drehung nach links ($\alpha_D = -17.5^\circ$) zeigte, als das gewöhnliche nach rechts ($\alpha_D = -17.3^\circ$). Es verhielt sich im übrigen wie dieses; auch die Löslichkeit (1 Theil in 43.1 Theilen Wasser von 18°) stimmte mit den für das dextrogyre gefundenen (*diese Berichte* XVIII, 446) nahe überein. Das gleichzeitig gebildete dextrogyre Isomere war zersetzt worden, ebenso wie bei den Versuchen mit inactiver Glutaminsäure, so dass nur die lävogyren Verbindungen übrig blieben. Die lävogyre Glutaminsäure besass die spec. Drehung $\alpha_D = -31.1^\circ$ (gewöhnliche aus Glutamin +31.1, aus Eiweissstoffen im Mittel +31.6) in verdünnter Salzsäure (in 20 ccm 1.8 g Salzsäure) von 19° C. Sie lieferte ein Kupfersalz von der Formel $C_5H_7CuNO_4 + 3H_2O$ (Kupfer gefunden 24.2, berechnet 24.12 pCt.), welches bei 100° 2½ Moleküle Wasser abgab (gefunden 17.86, berechnet 17.78 pCt.); von der gewöhnlichen Glutaminsäure sind Verbindungen mit 2, 2½ und 3 Molekülen bekannt. Im Aussehen gleichen sich die beiden Isomeren. — Das durch Erhitzen von dextrogyrem Leucin mit Barytwasser im geschlossenen Gefäss auf 150—160° erhaltene inactive Isomere löste sich bei 21° in 102.2 resp. 102.5 Theilen Wasser.

Herter.

Ein Ptomain aus giftigem Käse von Victor C. Vaughan (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 10, 146—149). 300 Personen erkrankten 1883 und 1884 im Staate Michigan durch den Genuss von giftigem Käse. Die Symptome waren Gefühl von Trockenheit im Halse, Erbrechen, Magenschmerz, Diarrhoe, Mattigkeit; alle Erkrankten genasen. Das Gift, welches Verfasser Tyrotoxon benennt, war löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Aus letzterem wurde es in nadelförmigen Krystallen erhalten, welche sich unter Hinterlassung einer organischen Säure zersetzten. Es war unter 100° flüchtig. Die Lösungen reducirten Ferricyankalium und Jodsäure; sie gaben keine Alkaloidreactionen.

Herter.

Zur Kenntniss der Eiweissfäulniss. III. Ueber die Bildung der nicht hydroxylierten organischen Säuren; Nachtrag von E. Salkowski (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 10, 150—152; vergl. diese Berichte XIX, R. 310). Zur Trennung von Phenyllessigsäure und Phenylpropionsäure benutzte Verfasser das nach Nencki und Stöckly¹⁾ dargestellte Zinksalz. Das ölige Gemisch der Säuren wurde mit Zinkoxyd und Wasser verrieben und der entstandene Brei mit Wasser ausgekocht. Der ungelöste Rückstand lieferte die Phenylpropionsäure, welche, durch warme Salzsäure in Freiheit gesetzt, in das Ammoniumsalz übergeführt wurde. Aus der durch Kohle gereinigten Lösung dieses Salzes wurde die Säure durch Salzsäure ausgefällt. Durch Einbringen eines kleinen Krystalls zum Krystallisiren gebracht, ausgewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt, schmolz sie bei 49°. Die wässrige Lösung der Zinksalze liess beim Erkalten geringe Mengen unreiner Krystalle fallen; nach dem Eindampfen lieferte sie reine Krystalle von phenyllessigsäurem Zink, welche ebenfalls durch Salzsäure zersetzt wurden. Die freigemachte Säure schmolz bei 73°, nach dem Umkrystallisiren bei 76—77°. Einprocentige Lösung von Phenylpropionsäure, mit Natron neutralisirt, giebt mit Chlorzink sofort einen krystallinischen Niederschlag, eine entsprechende Lösung von Phenyllessigsäure bleibt dagegen lange Zeit klar.

Herter.

Thierisches Gummi, ein normaler Bestandtheil des menschlichen Harns von Herm. Ad. Landwehr (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1885, 369—372). Das thierische Gummi (diese Berichte XVI, Ref. 2935) findet Verfasser stets im Harn, wenn auch in individuell wechselnder Menge, in chronischen Krankheiten anscheinend vermehrt. Es wird daraus am besten nach der Kupfermethode (ibid. XIX, R. 259) dargestellt (die Eisenmethode ist nach Verfasser

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. N. F. 24, 17.

zur quantitativen Bestimmung brauchbar); die beim Erwärmen der salzsauren Lösung mit 3 Volumen absoluten Alkohols auf 60° ausfallenden Flocken werden mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst und nochmals mit Alkohol gefällt; hierbei sind Verluste nicht zu vermeiden. Gummiärmerer Harn wird zunächst mit 3—4 Volumen Alkohol bis zu bleibender Trübung versetzt und bis zu flockiger Ausfällung erwärmt. Die Lösung der Flocken in wenig Wasser wird dann mit Kupfersulfat u. s. w. behandelt. Bei der spontanen Zersetzung (l. c.) wird zunächst ein nicht gährungsfähiger, reducirender Körper gebildet. — Thudichum's Kryptophansäure¹⁾, von Pircher²⁾ als ein Gemenge erkannt, enthält nach Landwehr thierisches Gummi, ebenso Béchamp's Nephrozymase, welche nach Béchamp, ebenso wie nach Landwehr grösstentheils auch das Gummi, in der Niere secernirt wird. Wie auch Béchamp³⁾ angiebt, wirkt die Nephrozymase nur bei höherer Temperatur und nur langsam diastatisch auf Stärke.

Herter.

Ueber Verbindungen des Glycogens nebst Bemerkungen über die mechanische Absorption von Otto Nasse (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 37, 582—606). Verfasser stellte das Glycogen aus der Leber nach Brücke dar, da das nach Abeles erhaltene mehr durch Aschenbestandtheile verunreinigt ist. Das von Landwehr angegebene Verfahren ist, wie Verfasser gegenüber Landwehr (*diese Berichte* XVII, 233) angiebt, nicht geeignet. Glycogen von Dextrin zu trennen⁴⁾. Er

¹⁾ *Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1870, 195; 1872, 91.

²⁾ *ibid.* 1872, 322.

³⁾ *Compt. rend.* 9, 445; 92, 1009.

⁴⁾ Landwehr (Ueber die Fällung des Dextrins durch Eisen, *Arch. f. d. ges. Physiol.* 38, 321—325) macht darauf aufmerksam, dass sein Verfahren eine Modification der Roussin'schen Methode zur Trennung von Gummi und Dextrin darstellt, welches auch Beilstein (*Handbuch d. org. Chemie* p. 605) und Barfoed (*Lehrbuch d. org. qual. Analyse*) mittheilen: Landwehr hat den von Roussin vorgeschriebenen Zusatz von einem halben Volum Alkohol als unnöthig fortgelassen und statt Calciumcarbonat Natriumcarbonat verwendet (jetzt ersetzt er dasselbe durch Ammoniak). Dieses Verfahren trennt Glycogen, welches gefällt wird, von Leim, Pepton und auch von gewöhnlichem Dextrin; Glycogendextrin mag mit gefällt werden. Neuordings hat Verfasser sich überzeugt, dass die zur Glycogenfällung nach seinem Verfahren dienenden Extracte nicht mit Kalilauge bereitet werden dürfen, dass schnell verfahren werden muss, damit der Niederschlag nicht in Salzsäure unlöslich wird, dass die letzten Spuren Eisen dem Glycogen schwer zu entziehen sind (die Fällung enthält mehr Eisen als der Formel $C_6H_{10}O_5 \cdot Fe_2O_3$ entspricht) und dass für viele Untersuchungen die Brücke'sche oder Kühne'sche Methode den Vorzug verdient.

bespricht die Fällung durch Baryumhydrat [Chittenden¹⁾] und Calciumhydrat, basisches Bleiacetat (Bizio, *Compt. rend.* 65, 1867; Chittenden, l. c.), Bleioxydnatron, Zinnoxidnatron, Kupferoxydammoniumsulfat, Essigsäure (C. G. Lehmann), Propionsäure, Buttersäure, Gerbsäure. Die meisten Glycogenfällungen lösen sich beim Erwärmen und scheiden sich beim Erkalten wieder ab; die durch die fetten Säuren erzeugten lösen sich im Ueberschuss der Säuren beim Erwärmen nicht. Verfasser, welcher in Gemeinschaft mit Hammerbacher und Heffter arbeitete, studirte hauptsächlich die Baryt- und die Gerbsäure-Verbindungen. Der durch Baryumhydrat erzeugte Niederschlag ist unlöslich in gesättigtem Barytwasser, löslich in verdünntem. Baryumchlorid befördert die Ausfällung des Niederschlages²⁾. Er wird durch alle Säuren, selbst durch Kohlensäure zerlegt sowie auch durch Alkalisalze. Bei vollständiger Ausfällung durch überschüssiges Barytwasser hängt die Zusammensetzung des Niederschlages von der Grösse dieses Ueberschusses ab; wenn der Gehalt der Flüssigkeit an BaH_2O_2 steigt von 1.658 pCt. auf 4.503 pCt, steigt das Verhältniss des Baryumhydrats zum Glycogen im Niederschlag von 28.3:100 auf 42.2:100. Die Zahlen von Abeles³⁾ haben demnach keine allgemeine Gültigkeit⁴⁾. Bei unvollständiger Ausfällung des Glycogens wurden ziemlich gut übereinstimmende Zahlen erhalten. In 6 Versuchen mit Kaninchen-glycogen, in denen die Flüssigkeit 0.58—0.7669 pCt. Baryumhydrat neben 0.0625—0.2425 pCt. Glycogen enthielt, wurden im Niederschlag 18.7—20.05 Theile Baryumhydrat auf 100 Theile Glycogen gefunden. In zwei Versuchen mit Hundeglycogen 21.6 und 21.4 Theile. Diese Bestimmungen, welche wie die erst erwähnten auf indirectem Wege gemacht wurden, stimmen annähernd zu der Formel $5(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{C})\text{BaH}_2\text{O}_2$, in welcher auf 100 Glycogen 21.1 BaH_2O_2 kommen; die Formel $5(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)2\text{BaH}_2\text{O}_2$ verlangt 42.2 BaH_2O_2 . — Bei vollständiger Fällung durch Gerbsäure geht ebenfalls im allgemeinen um so mehr des Fällungsmittels in den Niederschlag ein, je reicher die Lösung daran ist (es wurden 62.3—91.0 Theile Gerbsäure auf 100 Glycogen gefunden), doch stieg der Gerbsäuregehalt nicht über letztgenanntes Maximum. Ein ähnlicher Wechsel in der Zusammensetzung zeigt sich

¹⁾ *Ann. Chem. Pharm.* 178, 266, 1875.

²⁾ Verfasser vergleicht diese Erscheinung mit der Verstärkung der Jodreaction des Glycogens durch Chloratrium und Chlorammonium. Wie bei der Jodstärke nach Payen und Persoz (*Ann. chim. phys.* 56, 337, 1834), so steigert auch bei Jodglycogen der Salzgehalt der Lösungen die Entfärbungstemperatur.

³⁾ *Medic. Jahrb. d. Ges. d. Aerzte.* Wien 1877, 551.

⁴⁾ *Arch. f. d. ges. Physiol.* 21, 19, 1881.

bei der Fällung von Leim durch überschüssige Gerbsäure; bei 0.077 bis 6.5 pCt. Gerbsäure in der über den Niederschlag stehenden Flüssigkeit enthielt derselbe 141—272 Theile Gerbsäure auf 100 Theile Leim.

Verfasser wirft die Frage auf, ob mechanische Absorption bei der Bildung dieser Niederschläge betheiligt ist. Bei der partiellen Fällung von Baryumhydratlösung durch verdünnte Schwefelsäure wurde wiederholt (jedoch nicht immer) eine Absorption von Baryumhydrat durch den gebildeten Baryumsulfatniederschlag constatirt (durch Titration der übrig gebliebenen Alkaleszenz). Die Absorption von Baryumhydrat durch Filtrirpapier ist durch chemische Bindung zu erklären. Filtrirpapier absorhirt auch Natriumcarbonat und Gerbsäure. Als durch mechanische Absorption entstanden sind die Hüllen aufzufassen, welche sich in Emulsionen um die emulgirten Substanzen bilden. Sie bilden sich nicht nur in der Milch¹⁾, sondern auch in künstlichen Emulsionen. Eine solche, von Verfasser aus Wasser, Glycogen und Olivenöl bereitet, setzte bald eine Rahmschicht ab. Diese enthielt 12.8 Theile Glycogen auf 100 Wasser, während die darunter stehende nur 2.9 Theile enthielt²⁾.

Hertzer.

Ueber die Bestimmung des Stickstoffes und der Chloride im Hundeharn von Karl Bohlandt (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 37, 423—456). Verfasser controlirte die Titration des Harnstoffs mit Mercurinitrat durch die Stickstoffbestimmung mittelst rauchender Schwefelsäure in derselben Weise für Hundeharn wie Bohlandt und Pflüger (*diese Berichte* XIX, 215) für Menschenharn und fand sehr nahe übereinstimmende Werthe. Das Mittel der Differenzen war nur — 0.026 pCt. zu Ungunsten der Harnstofftitration (Extreme — 1.32 und + 2.4 pCt). Das Kochen mit rauchender Schwefelsäure wurde 8—10 Stunden fortgesetzt, da im Mittel hierbei 0.147 pCt. Stickstoff mehr gefunden wurde als bei 1—2ständigem Kochen. Ein Unterschied zwischen Fleischharn und Harn nach gemischter Kost war nicht zu bemerken. Am leichtesten schien die Titration bei einem Harnstoffgehalt von 1.5—2.4 pCt. Concentrirter Fleischharn wurde bis zum spec. Gewicht 1010—1012 verdünnt und Harn nach gemischter Kost, je nach der verfütterten Fleischmenge bis 1015—1020. — Bei der Bestimmung der Chloride wurden drei verschiedene Verfahren verglichen: 1) Directe Titration von Habel-Fernholz (*diese Berichte* XIII, 1441, XV, 387); 2) Titration nach Habel-Fernholz in dem

¹⁾ Kreuzler, *Landwirthschaftl. Jahrb.* 4, 304, 1875.

²⁾ Ueber die Retention gelöster fester Substanzen beim Filtriren (siehe Kryszinski, *Sitzungsber. d. Jen. Ges. f. Med. u. Naturwissensch.* für 1884, Jena 1885, 8.

nach Gruber (*diese Berichte* XVII, 84) und von Mering (XVII, 258) vorher mit Zinkstaub (5 g auf 20 ccm) und verdünnter Schwefelsäure erwärmten Harn; 3) Titrirung nach Volhard-Arnold (*diese Berichte* XIV, 1217, XVIII, 718). Die erhaltenen Zahlen zeigten nahe Uebereinstimmung. Verfasser giebt dem erstgenannten Verfahren den Vorzug, dessen Index scharf erkennbar ist und welches auch auf heisse Flüssigkeiten angewendet werden kann (im Gegensatz zu Volhard's Verfahren). Vor Ausführung desselben macht er eine orientirende Bestimmung nach Mohr.

Herter.

Beitrag zur Chemie der Milch von Ph. Sembritzki, mitgetheilt von L. Hermann (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 37, 460—467). Sembritzki machte auf Veranlassung von Hermann Untersuchungen über das beim Erhitzen der Milch sich bildende Milchhäutchen, welches, wie zuerst von Heintz¹⁾ erwähnt zu sein scheint, nach seiner Entfernung sich erneuert. Nach Heintz besteht dasselbe aus coagulirtem Casein und es gelingt nach ihm, auf diese Weise den grössten Theil des Caseins in den unlöslichen Zustand überzuführen. Diese Angaben sind wenig beachtet worden, und die gewöhnliche Vorstellung sieht in dem Milchhäutchen coagulirtes Albumin. Sembritzki entnahm einer Portion Milch (200 ccm), welche im Becherglas erhitzt wurde, successive 50 Häutchen (womit die Grenze noch nicht erreicht war). Nach dem Waschen mit Wasser (unter Verlust), Alkohol und Aether wogen dieselben 2.045 g = 1.023 pCt. der Milch. Da letztere nur 0.4 pCt. Albumin enthalten hatte, so musste ein Theil des Caseins in die Häutchen übergegangen sein; in der That war der Caseingehalt von 3.5 pCt. auf 2.55 pCt. heruntergegangen. Durch Kochen der Milch, während ein kalter Luftstrom über die Oberfläche weggeblasen und das verdampfende Wasser ersetzt wurde, konnte das Casein bis auf sehr geringe Mengen in Gestalt von Häutchen entfernt werden. Die Abgrenzung zwischen Casein und Albumin erscheint nach diesen Erfahrungen weniger einfach, als man gewöhnlich annimmt. Die Häutchenbildung beginnt bei 52°. Die Häutchen bilden sich nur an der freien Oberfläche, nicht wenn dieselbe mit Oel bedeckt ist. Wird die Milch in einer Kohlensäureatmosphäre erhitzt, so bilden sie sich wie an der Luft. Die Häutchenbildung tritt auch beim Erhitzen in einem umgestülpten, theils mit Milch, theils mit Luft erfüllten Rohr ein, sowie auch beim Ueberleiten heisser Wasserdämpfe über kalte Milch, also an einer Oberfläche, welche gegen mit Wasserdämpfen gesättigte Luft grenzt. Auf heisser Milch erfolgt die Häutchenbildung um so schneller, je kühler die darüber befindliche Luftschicht ist. Nach Zusatz von 2 Volumen Wasser tritt sie nicht mehr

¹⁾ *Lehrbuch der Zoologie*, Berlin 1853, 933.

ein. Es handelt sich hier um eine noch nicht genügend aufgeklärte Oberflächenwirkung (vergl. Hermann und Dupré, *Arch. f. d. ges. Physiol.* 26, 442).

Hertter.

Ueber die Grösse des Eiweissumsatzes bei dem Menschen von L. Bleibtren und K. Bohland (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 38, 1—35). Ergänzung zu der gleichnamigen Arbeit von E. Pflüger und K. Bohland (*diese Berichte* XIX, 217); der Eiweissumsatz wurde aus dem nach Kjeldahl-Pflüger-Bohland (l. c. XIX, 215) im Harn bestimmten Stickstoff berechnet. Nach dem Mittel aus 99 Bestimmungen (einschliesslich der 32 von P. und B. ausgeführten) wurden täglich in 1823.5 ccm Harn 14.953 g Stickstoff ausgeschieden, entsprechend 96.467 g Eiweiss, pro Kilogramm 1.464 g. Diese Bestimmungen betreffen vier Praktikanten und zwei Diener des Laboratoriums, zwei gut genährte durch Felddienst angestrenzte Soldaten, einen Handwerker, einen angestrengt arbeitenden Fabrikarbeiter und einige bettlägerige leichte Patienten; das Körpergewicht betrug 52.6 bis 78.6 kg. Für mässige Arbeit berechnet sich der Eiweissumsatz zu 92.715 g, für schwerere Arbeit zu 107.597 g (1.608 g pro Kilogramm). Die kleinen und mageren Individuen haben einen grösseren Stoffumsatz pro Kilogramm als die grossen und fetten. Die Jahreszeit bedingte keinen constanten Unterschied. Die Mehrzahl der Versuchspersonen waren jüngere Leute mit guter Ernährung; zwei ältere Personen von 35 resp. 38 Jahren, ein Bäckermeister und ein Fabrikarbeiter von 61 resp. 63.5 kg, welche sich schlechter nährten, verbrauchten im Mittel nur 75.16 g Eiweiss. Leichte chirurgische Patienten verbrauchten bei Bettruhe durchschnittlich 86.85 g Eiweiss.

Hertter.

Ueber Fermente im Harn von Fritz Gehrig (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 38, 35—85). **Nachtrag zu vorstehender Arbeit** von demselben (*ibid.* 85—93). Verfasser, dessen Arbeit sich an die von Sahli (*diese Berichte* XIX, 174) anschliesst, untersuchte mit Unterstützung von Grützner den Harn von Mensch, Hund und Kaninchen. Zur Prüfung des Fermentgehalts wurden in je 5 ccm Harn möglichst gleiche Mengen Fibrin eingebracht und nach einer bestimmten Zahl von Stunden das mit dem Ferment imprägnirte Fibrin herausgenommen, in Lösungen von geeigneter Reaction gelegt und die Schnelligkeit seiner Auflösung verfolgt, im Vergleich mit solchen Fibrinportionen, welche in 5 ccm mit tropfenweisem Zusatz wirksamer Fermentlösung versehenen Wassers gelegen hatten. An der Zahl dieser Tropfen wurde der relative Fermentgehalt des Harns gemessen; durch Multiplication mit der pro Stunde ausgeschiedenen Harnmenge wurde ein Anhaltspunkt für die absolute Fermentausscheidung während der einzelnen Tagesstunden gewonnen. Die Schwann-

(11*)

kungen beider Reihen von Werthen wurden in Curven veranschaulicht. Zur Absorption des Pepsins diente das mit Carmin gefärbte Pepsin Grützner's¹⁾; die Schnelligkeit der Auflösung in Salzsäure 1 p. M. wurde nach der Intensität der Färbung beurtheilt, welche die Flüssigkeit bei der Digestion annahm. Bei saurer Reaction zieht der Harn das Carmin nicht aus, wohl aber bei alkalischer; letztere, welche stets nach der Nahrungsaufnahme eintrat, musste vor dem Versuch durch Ansäuern beseitigt werden. Zur analogen Untersuchung auf Trypsin diente Fibrin, welches 48 Stunden in concentrirter alkoholischer Lösung von Magdalaroth gelegen hatte und dann mit Wasser ausgewaschen war. Das so gefärbte Fibrin, welches an Natriumcarbonat 1 pCt. keinen Farbstoff abgibt, muss 6 Stunden in dem Harn verweilen, um das Trypsin zu absorbiren. Zur Prüfung auf Diastase wurde farbloses Fibrin benutzt, welches nach der Absorption des Ferments in 5 ccm Stärkekleister digerirt wurde; die nach dem Kochen mit 20 Tropfen concentrirter Natronlauge eintretende Bräunung wurde zur colorimetrischen Bestimmung des gebildeten Zuckers benutzt. — Nach den Untersuchungen des Verfassers enthält der normale menschliche Harn zumeist Pepsin, Trypsin und Diastase in wechselnden Mengen. Die Nahrungsaufnahme beeinflusst die absoluten und relativen Mengen der im Harn ausgeschiedenen Fermente, indem sie für einige Zeit die Ausscheidung von Pepsin und Trypsin vermindert, die der Diastase dagegen vermehrt; 3 bis 4 Stunden nach der Mahlzeit zeigt erstere ein Minimum, letztere dagegen ein Maximum. Abweichend von Sahli, welcher eine Resorption des in den Darmkanal secernirten Pepsins annimmt, werden nach der Anschauung des Verfassers die Zymogene von Pepsin und Trypsin aus den sie bereitenden Drüsen in das Blut resorbirt und bei ihrem Durchgang durch die Nieren in die fertigen Fermente umgewandelt. Während der Verdauung wird viel Ferment in den Darmkanal secernirt und es wird weniger Zymogen resorbirt. Das abweichende Verhalten der Diastase entspricht dem eines Körpers, der im Blute stets in annähernd gleicher Menge enthalten ist, z. B. demjenigen stündlich in Dosen von 0.02 g zugeführter Salicylsäure; auch die Curven der Harnstoff- und der Rhodankaliumausscheidung zeigen einen ähnlichen Verlauf. Im Hundeharn verhalten sich Pepsin und Trypsin wie im Menschenharn, und auch die Diastase, welche hier dem Pankreas entstammt, schliesst sich ihnen an; sie wird nach Verfasser hier auch als Zymogen resorbirt. Der Kaninchenharn enthält bei reichlicher Ernährung stets kleine Mengen von Trypsin und Diastase, kein sicher nachweisbares

¹⁾ *Arch. f. d. ges. Physiol.* 8, 452, 1874; *Neue Untersuchungen über Bildung und Ausscheidung des Pepsins*, Breslau 1875.

Pepsin. Nach Injection von Pilocarpin, welches die Secretion der Drüsen anregt, wurde eine Verminderung des Trypsins im Harn constatirt. — In dem Nachtrag widerlegt Verfasser die Einwürfe Leo's (*diese Berichte* XIX, Ref. 507) gegen die Annahme von Trypsin im Harn. Der von Leo zur Verhütung der Fäulniss vorgenommene Zusatz alkoholischer Thymollösung behindert allerdings grössere Mengen von Trypsin nicht, hebt aber die Wirkung kleiner Quantitäten auf. Trypsinreicher Harn verdaut Fibrin bei alkalischer Reaction auch bei Gegenwart von Thymol, welches übrigens auch die Pepsinwirkung beeinträchtigt.

Herter.

Ueber die Gegenwart von Verdauungsfermenten im normalen und pathologischen menschlichen Urin von Mya und Belfanti (*Gazz. degli ospitali* 1886, No. 1, nach *Centralbl. f. klin. Med.* 1886, No. 26). Verfasser fanden ein Pepsin- und ein Trypsinartig wirkendes Ferment im Harn, letzteres besonders gut in Boraxlösung. Beide Fermente lieferten nur wenig Pepton, das erste hauptsächlich Syntonin und Propepton, das zweite Globulin, Leucin und Tyrosin. Das pepsinartig wirkende findet sich auch in pathologischen Zuständen (Fieber, Typhus, Magencarcinom, Morbus Brighii). Das Vorkommen dieser Fermente ist nach Verfasser von Bedeutung für die Beurtheilung der Peptonurie und Propeptonurie.

Herter.

Ueber Ptyalin und Labferment im menschlichen Harn von E. Holovtschiner¹⁾ (*Arch. f. pathol. Anat.* 104, 42—53). Nach Verfasser, welcher mit Unterstützung von P. Grützner arbeitete, sinkt der Gehalt an Diastase im menschlichen Harn unmittelbar nach der Nahrungszufuhr; 4 bis 6 Stunden nach derselben zeigt er sich dagegen vermehrt. Bei Magen-Darmentarrh, wo, abweichend von der Norm, der Nachtharn heller und leichter gefunden wurde als der Tagharn, wirkte in den der Mahlzeit folgenden Stunden der Harn am stärksten diastatisch. Das von Grützner im normalen Harn gefundene Labferment war, nach der coagulirenden Wirkung auf Milch zu schliessen, 1—2 Stunden nach dem Essen am wenigsten, 4—6 Stunden danach am reichlichsten im Harn zugegen.

Herter.

Nervensystem und Wärmeproduction von Léon Frédéricq (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 38, 291—292). Bei Gelegenheit der Mittheilungen von Richet und Aronsohn und Sachs (*diese Berichte* XIX, R. 509) macht Verfasser darauf aufmerksam, dass er 1880²⁾ sich für

¹⁾ Das Vorkommen von Diastase im Harn wurde zuerst von Cohnheim (*Arch. f. pathol. Anat.* 28, 241), später von Béchamp (*Comp. rend.* 60, 443, 92, 1009) beobachtet; Béchamp's »Nefrozymases« hält Verfasser für ein Gemenge von Diastase mit Mucin.

²⁾ *Archives de biologie* 4, 687, 1882.

eine durch Stich in den oberen Theil des verlängerten Marks vermehrte Wärmebildung ausgesprochen und demgemäss sich auch von einer Vermehrung der Sauerstoffaufnahme überzeugt hat (Détails nicht angegeben).

Herter.

Ueber das Verhalten der Eiweissstoffe bei der Darmverdauung von J. Wenz (*Zeitschr. f. Biologie* 22, 1—23). Verfasser prüfte einerseits die aus einer Thirp'schen Darmfistel beim Hunde, durch mechanische oder elektrische Reizung erhaltene geringe Menge Flüssigkeit, andererseits die mittelst Salzsäure 0.4 pCt., Glycerin und Natriumcarbonat (0.25 — 0.3 pCt.) gewonnenen Extracte der Darmschleimhaut von Hund und Schwein auf ihre verdauende Kraft. Als Versuchsobjecte dienten die nach Kühne und Chittenden dargestellten Albumosen und »Antialbumat« enthaltendes »Anti-albumid« (*diese Berichte* XVII, 79, 258). In Uebereinstimmung mit den neueren Autoren über den »Darmsaft« bestreitet Verfasser eine peptonisirende Wirkung desselben auch auf die erwähnten nächsten digestiven Spaltungsproducte der Eiweissstoffe. Die Abtrennung dieser Körper von etwa gebildetem Pepton gelingt nicht vollständig durch Ausfällen der mit Chlornatrium gesättigten Lösungen mittelst salzgesättigter Säuren (Essigsäure (30 pCt.) oder Phosphorsäure), wohl aber durch Sättigen mit neutralem Ammoniumsulfat, welches nicht, wie Heynsius (*diese Berichte* XVII, 614) angiebt, das Pepton niederschlägt. Auf Pepton wurde durch die Biuretreaction geprüft, unter Anwendung von viel Natronlauge (2 $\frac{1}{2}$ —3 Volum einer 15proc. Lösung).

Herter.

Zur Chemie der Netzhautstäbchen von Heinrich Dreser (*Zeitschr. f. Biologie* 22, 23—39). Die Aussenglieder der Netzhautstäbchen des Auges gewisser Wirbelthierklassen enthalten einen rothen Farbstoff, welcher durch das Licht schnell gebleicht wird (Boll). Kühne¹⁾ prüfte das Verhalten dieses Farbstoffes (»Sehpurpur«) gegen verschiedene Reagentien; er extrahirte ihn unverändert mittelst Galle, fand ihn aber nach Eintritt der Todtenstarre nicht mehr darin löslich; dieser Einfluss der Todtenstarre wird durch Einlegen in 10procentige Chlornatriumlösung verhindert [Ayres²⁾]. Nach Verfasser ist es Vitellin, welches die Lösung des Sehpurpurs in Galle vermittelt; wird die Retina mit Bleiacetat behandelt, so lässt sich der Sehpurpur nicht mehr durch Galle extrahiren (wegen der eingetretenen Fällung des Vitellins). Verfasser führt aus, dass das von Kühne in den Aussengliedern der Stäbchen durch gelbbraune bis

¹⁾ *Unters. a. d. physiol. Institut z. Heidelberg* 1, 48.

²⁾ *ibid.* 2, 445.

schwarze Osmiumsäurereaction charakterisirte »Myeloïd« als im wesentlichen aus Vitellin bestehend anzusehen sei (nicht aus Lecithin, wie aus Angaben von Chittenden¹⁾ und von Cahn²⁾ geschlossen werden könnte). Der Schpurpur ist sehr resistent gegen Reductions- und Oxydationsmittel. Er wird nicht zerstört durch Ozon oder Wasserstoffsperoxyd (Kühne). Dagegen entfärben ihn Osmiumsäure, Kaliumpermanganat, freies Jod, während Kaliumchlorat auch bei Zusatz von Ammoniummetavanadat (Guyard's Reagens), Kaliumperchlorat, Kaliumperjodat, Eisenchlorid nicht einwirken. — Pilocarpin beschleunigt die Neubildung des Schpurpurs, Atropin verlangsamt dieselbe nicht.

Herter.

Erwiderung von H. Dreser (*Zeitschr. f. Biologie* 22, 56—62). Verfasser vertheidigt seine Mittheilungen zur Nierenphysiologie (*diese Berichte* XVIII, 644) gegen Ehrlich (ibid. XIX, 70, 107). Die abweichenden Resultate Ehrlich's betreffend den Uebergang von nicht reducirtem Methylenblau in den Harn beziehen sich auf höhere Dosen als die von Dreser eingeführten. Werden Kaninchen von 1200—1800 g Körpergewicht nicht mehr als 3—5 cg salzsaures Methylenblau injicirt, so zeigt sich der Harn nicht blau, sondern grünlichgelb gefärbt. Er bläut sich mit normalem Eisenchlorid, doch geht die (gepaarte) Leukoverbindung nicht in das Aetherextract über.

Herter.

Ueber die Physiopathologie des Fiebers und die Lehre der Antypyrese von E. Maragliano (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1885, 817—820). Verfasser, welcher bei seinen Untersuchungen an Patienten von Queirolo und Pedazzi unterstützt wurde, findet in Uebereinstimmung mit Traube während der fieberhaften Temperatursteigerung eine Contraction der Hautgefäße (verminderte Wärmeabgabe) und bei der Entfieberung eine Dilatation derselben (vermehrte Wärmeabgabe). Neben der fieberhaften Wärmeretention besteht bekanntlich eine gesteigerte Production von Wärme. Versuche, welche Verfasser mit Livierato am Menschen anstellte, lehrten, wie die entsprechenden Versuche von Naunyn, Lehmann u. s. w. an Thieren, dass künstliche Temperaturerhöhung durch heisse Bäder eine Steigerung der Harnstoff- und Kohlensäureproduction hervorruft. Antipyretische Mittel (Kairin, Antipyrin, Thallin, Chinin, Natriumsalicylat) bewirken Dilatation der Hautgefäße, Vermehrung der Wärmeabgabe und Verminderung der Kohlensäureausscheidung durch die Athmung und der Stickstoffausfuhr im Harn. Diese Wirkungen treten bei normalen wie bei fiebernden Individuen ein.

Herter.

¹⁾ *Unters. a. d. physiol. Institut z. Heidelberg* 2, 443.

²⁾ *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 5, 213.

Die Wirkung der Halogene auf das Haemin von D. Axenfeld (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1885, 833—835). Axenfeld bereitet Haeminkrystalle, indem er getrocknetes defibrinirtes Blut (am besten vom Pferd) mit Ameisensäure im Verhältniss von 1:10 kocht und nach dem Erkalten die abgeschiedenen Krystalle mit Wasser wäscht. In Methylalkohol lösen sich die Krystalle schwer, werden sie darin suspendirt und nach Zusatz von Jod erwärmt, so geben sie eine purpurrothe Lösung, nach Zusatz von Brom eine braunrothe, beim Durchleiten von Chlor eine tiefgrüne Lösung. Die ersteren beiden zeigen einen Absorptionsstreifen, die letzte nicht. Herter.

Darstellung der Haeminkrystalle mittelst Brom- und Jodsalzen. Brom- und Jodhaematin von Karl Bikfalvi (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1886, 289—291). Durch Dialyse von Chloriden befreites Blutpulver wurde mit Eisessig und Natrium-Chlorid, Bromid resp. Jodid, Kalium-Bromid resp. Jodid oder Ammoniumbromid erwärmt; in allen Fällen wurden sehr ähnliche Haeminkrystalle erhalten. Die Bromhaematinkrystalle waren meist kleiner und heller, die des Jodhaematin dunkler als die Chlorhaematinkrystalle. Die Darstellung der verschiedenen Haeminkrystalle gelang auch mittelst alkoholischer Oxalsäure- oder Weinsäurelösung (Rollett, Teichmann). Herter.

Zur Frage über den Zusammenhang der physiologischen Wirkung mit den chemischen Eigenschaften der Alkalimetalle der ersten Gruppe nach Mendelejeff von S. Botkin (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1885, 849—852). Botkin fand in Uebereinstimmung mit Sidney Ringer¹⁾ die toxische Wirkung der Salze von Caesium und Rubidium auf das Frosehherz ähnlich der der Kaliumsalze, und zwar würde nach ihm die Giftigkeit zunehmen mit Abnahme des Atomgewichts der Metalle. Lithium, das leichtere Metall der Gruppe, war indessen am wenigsten wirksam. Botkin sieht in diesem Verhalten sowie in der Unschädlichkeit des Natriums eine Analogie mit dem allgemeinen chemischen Verhalten der Alkalimetalle, entsprechend Mendelejeff's Gruppierung. Herter.

Ueber die Beziehung der physiologischen Wirkung der Alkalimetalle zu ihren chemischen Eigenschaften von James Blake (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1886, 97—99). Verfasser bestreitet die Aehnlichkeit in der Wirkung des Kaliums mit der von Caesium und Rubidium. Er hat seit 1841 in verschiedenen Publicationen²⁾ darauf hingewiesen, dass im allgemeinen eine Aehnlichkeit

¹⁾ *Journ. of physiology* 4, 370, 1884.

²⁾ *Proceedings royal soc.* 5, 1841; *Journ. of anat. and physiol.* 3, 201, 1873; *Compt. rend.* 94, 1055; *Compt. rend. soc. biol.* 1882, 847; *Journ. of physiol.* 5, 44; *Compt. rend.* 96, 439, 1884; *diese Berichte* XIX, 107.

in der physiologischen Wirkung bei isomorphen Körpern sich findet, und dass die Giftigkeit der Metalle innerhalb isomorpher Gruppen mit dem Atomgewicht zunimmt. [Rabuteau¹⁾ nahm für die Metalle eine regelmässige Zunahme der Giftigkeit mit dem Atomgewicht an, während Richet auf Grund seiner neueren Untersuchungen sich für eine umgekehrte Proportionalität zwischen Atomgewicht und Giftigkeit ausspricht²⁾.]

Herter.

Ueber die Wirkung der diastatischen Fermente auf die Blutgerinnung von G. Salvioli (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1885, 913—914). Die diastatischen Fermente (Malzdiastase, Speicheldiastase, Leberferment), zu 0.06—0.08 pCt. in das Blut injicirt, heben beim Hunde die Geringbarkeit für einige Zeit (Malz- und Leberferment für über 1½ Stunden) auf. Beim Kaninchen und Meerschweinchen tritt diese Wirkung nicht ein.

Herter.

Ueber die Wirkung des Thallins auf den thierischen Organismus von N. Tschistowitsch (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1885, 929—932). Das schwefelsaure Thallin, welches in Dosen von 0.02—0.1 g pro Kilogramm die Temperatur fiebernder Thiere herabsetzt, wirkt auf gesunde Thiere nicht in regelmässiger Weise ein, auch wenn es bis zu 0.2 g pro Kilogramm gegeben wird. Zu 0.5 bis 1.0 pCt, hat es keinen deutlichen Einfluss auf die artificielle Magenverdauung von Fibrin, zu 2—3 pCt. verzögert es dieselbe bedeutend. Die alkoholische Gährung des Traubenzuckers wird nach Verfasser schon durch 0.1 pCt. des Thallinsalzes verzögert, durch 5 pCt. vollständig verhindert (vergl. Schulz, *folgendes Referat*). Die ammoniakalische Gährung des Harns wird durch Thallin verzögert.

Herter.

Die Wirkung der Thallinsalze auf Fäulniss und Gährung von Hugo Schulz (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1886, 113—115). Nach Versuchen, welche im Verein mit Gottbrecht angestellt wurden, verhindert schwefelsaures Thallin zu 0.1 pCt. die Entwicklung von Fäulnissbakterien. Die alkoholische Gährung von Candiszuckerlösung wurde nach Adolf Mayer³⁾ quantitativ verfolgt (Bestimmung der entwickelten Kohlensäure durch den Gewichtsverlust). Verfasser schliesst aus den erhaltenen Resultaten, dass schwefelsaures Thallin zu 0.1—2.5 pCt. die Gährung begünstigte, während das weinsaure Salz nur zu 0.1 und 0.5 pCt. dieselbe begünstigte, zu 1.0 und 2.5 pCt. dagegen störend wirkte.

Herter.

Ueber die pharmakologischen Wirkungen und die therapeutische Anwendung einiger Carbaminsäure-Ester von O. Schmiedeberg (*Arch. f. exper. Pathol.* 20, 203—216). Die Carb-

¹⁾ *Compt. rend. soc. biol.* 1882, 376; 1883, 37.

²⁾ *Compt. rend.* 94, 742, 1665, 1882; *diese Berichte* XVIII, 667, XIX, 106.

³⁾ *Untersuchungen über die alkoholische Gährung*, Heidelberg 1869.

aminsäure-Ester gehören zur pharmakologischen Gruppe des Alkohols, welche die narkotischen Verbindungen der fetten Reihe umfasst. Verfasser bespricht die charakteristischen Wirkungen der Glieder dieser Gruppe und die Modificationen der Wirkung, welche verschiedene Substitutionen nach den bisherigen Erfahrungen hervorrufen. Die Ester wirken wie die entsprechenden Alkohole, wenn den darin enthaltenen Säuren nicht eine spezifische Wirkung zukommt. Der Aethylcarbaminsäureester (Urethan) bewirkt zu 3 g bei Kaninchen eine tiefe, zwei Tage andauernde Narkose, während welcher der Blutdruck nicht wesentlich herabgesetzt ist (im Gegensatz zum Chloral). Dosen von 1 g rufen eine starre Bewegungslosigkeit (Katalepsie) hervor. Der Propylester scheint in derselben Weise wie das Urethan, aber etwas stärker zu wirken. In der Amidgruppe durch Methyl oder Aethyl substituirtes Urethan verhält sich wie das nicht substituirtes.

Herter.

Beitrag zur Kenntniss der niederen Organismen im Magen-inhalte von W. de Bary (*Arch. f. experim. Pathol.* 20, 243—270).

Herter.

Ueber Resorption und Assimilation der Nährstoffe [zweite Mittheilung] von Franz Hofmeister (*Arch. f. experim. Pathol.* 20, 291—305). Verfasser beschreibt die anatomischen Verhältnisse des Lymphgewebes in der Darmwand, speciell des Katzendarmes, und bespricht die Bedeutung desselben, besonders der Lymphkörperchen, für die Resorption der Nährstoffe.

Herter.

Ein eigenthümlicher Fall von Methämoglobinurie bei Intermittens von Carl Heinemann (*Arch. f. pathol. Anat.* 102, 517—521). In diesem Falle, welcher einen 15jährigen Jüngling betraf, war zur Zeit des Anfalls nach Verfasser aus allen rothen Blutkörperchen der Farbstoff in das Plasma ausgetreten: 48 Stunden darauf war das Blut wieder normal.

Herter.

Zur Umwandlung des Peptons durch die Leber von J. Seegen (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 37, 325—325). Seegen vertheidigt die von ihm (*diese Berichte* XV, 2750) aufgestellte Bildung von Zucker aus Pepton in der Leber gegen eine Kritik von Hofmeister (*diese Berichte* XIX, 36), welcher durch des Verfassers Versuche nur als bewiesen ansieht, dass das Pepton die Zuckerbildung in der Leber begünstigt. Die nunmehr mitgetheilten Versuche bezwecken, die Bildung des Zuckers in der Leber aus Pepton durch den Nachweis gleichzeitiger Abspaltung stickstoffhaltiger Körper zu stützen¹⁾.

¹⁾ C. Lehmann (*Fortschritte der Medicin* 4, 164) bemerkt, dass eine spezifische Betheiligung der Leber an der in diesen Versuchen beobachteten Zersetzung des Peptons nicht erwiesen sei.

Verfasser digerirte unter Durchleitung von Luft je 50 resp. 100 g frischer zerkleinerter Lebersubstanz mit dem doppelten Gewicht Blut 3—24 Stunden hindurch, theils mit, theils ohne Zusatz von 3—4 g Pepton. Es wurden dann nach Hofmeister mit Natriumacetat und Eisenchlorid das Eiweiss, mit Salzsäure und Phosphorwolframsäure das Pepton ausgefällt und dann der Stickstoffgehalt der Flüssigkeit bestimmt. Er betrug für die mit Pepton versetzten Blutportionen stets mehr als das Doppelte des in den Controlportionen vorhandenen.

Heter.

Ueber Zucker im Harn bei Rohrzuckerfütterung von J. Seegen (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 37, 342—347). Nach Seegen's Versuchen an Hunden, welche nach 2 tägiger Carenz auf einmal 100—120 g Rohrzucker erhielten, und in denen der Zuckergehalt des Harns nach dem optischen Verhalten, nach dem Reductionsvermögen und nach dem Gährungsvermögen bestimmt wurde, geht ein mehr oder minder grosser Bruchtheil des eingeführten Rohrzuckers zum Theil als solcher zum Theil als Invertzucker in den Harn über.

Heter.

Ueber Zucker im Blute mit Rücksicht auf Ernährung von J. Seegen (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 37, 348—368; 39, 121—131). Verfasser verglich Hunde im Hungerzustand mit solchen, die mit verschiedenen Kohlehydraten gefüttert waren. Nachdem Blutproben aus Carotis, Vena portae und Lebervene entnommen, wurde ein Stück Leber excidirt, zunächst in kochendes Wasser gegeben und dann nach früher beschriebener Weise (*diese Berichte* XVIII, 33) in einem Theil des alkoholischen Extractes der präformirte Zucker bestimmt, in einem anderen nach Erhitzen mit verdünnter Salzsäure die Gesamtkohlenhydrate in Form von Zucker dosirt. Folgende Tabelle giebt die erhaltenen Mittelwerthe:

	Zucker im Blut				Gesamtkohlenhydrate in der Leber
	Carotis	Vena portae	Lebervene	Plus in Lebervene	
Hunger	0.157	0.147	0.260	76	2.5 pCt.
Fütterung mit Stärke	0.150	0.144	0.261	77	6.7 »
Fütterung mit Rohrzucker	0.165	0.186	0.265	42	9.9 »
Fütterung mit Dextrin u. Rohrzucker	0.176	0.256	0.320	26	10.4 »
Fütterung mit Fleisch	0.155	0.141	0.281	99	—
Fütterung mit Fett	0.128	0.114	0.217	90	0.9—2.4 pCt.
Gewöhnliches Futter	—	0.119	0.230	93	—

Aus dem constanten Mehrgehalt der Lebervene an Zucker gegenüber der Vena portae folgert Verfasser, dass auch während der Inanition die Zuckerbildung in der Leber fort dauert. Bei ausschliesslicher Ernährung mit Stärke wurde der Zuckergehalt des Blutes nicht höher gefunden als beim Hunger, wahrscheinlich wegen der langsamen Resorption dieses Kohlehydrats. Bei Fütterung mit Rohrzucker dagegen sowie mit Dextrin¹⁾ und Rohrzucker war der Zuckergehalt des Pfortaderblutes erheblich vermehrt; in allen Fällen bis auf einen war der Gehalt des Lebervenenblutes ein noch grösserer. Die in dem Blute der Arteria carotis beobachtete Steigerung des Zuckergehalts dauert nur wenige Stunden an (Bleile). Die Zuckerbildung in der Leber erscheint nach obigen Befunden unabhängig von dem in der Nahrung zugeführten Zucker. Sie findet nicht auf Kosten des Glycogens der Leber statt, da ein vermehrter Zuckergehalt der Leber von einer mindestens äquivalenten Vermehrung der Gesamtkohlehydrate derselben begleitet wird (Seegen und Kratschmer, *diese Berichte* XIV, 1575), sondern auf Kosten von Fleisch und von Fett, sowohl bei Fütterung als auch bei Hunger. Verfasser maass bei Hunden die aus der geöffneten Pfortader pro Secunde ausströmende Blutmenge und nimmt danach die bei den Versuchsthieren (von 10--12 kg) in 24 Stunden die Leber durchströmende Blutmenge zu mindestens 200 L, die in den Fettfütterungsversuchen²⁾ an das Blut abgegebene Zuckermenge demnach zu 200 g an; dieselbe muss nach Seegen's Berechnung zum grossen Theil aus Fett stammen, da der gesammte Kohlenstoff des nach Maassgabe der Harnstoffausscheidung gleichzeitig zersetzten Fleisches nur für 130 g Zucker ausreichen würde, auch der gesammte Glycogengehalt des Körpers nicht die Hälfte obiger täglichen Zuckermenge liefern könnte. Herter.

Ueber die Fähigkeit der Leber, Zucker aus Fett zu bilden von J. Seegen (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 39, 132—142). Zum weiteren Nachweis dieser, aus obigen Blutuntersuchungen (vorhergehendes Referat) hervorgehenden Fähigkeit, digerirte Verfasser fein zerschnittene Stücke frischer Hundeleber mit defibrinirtem Blut und Gummiemulsionen verschiedener Fette 5—6 Stunden lang bei 35—40°, während ein Luftstrom durch die Gemische geleitet wurde. Während nun die in gleicher Weise ohne Zusatz von Fettemulsionen digerirten Controlportionen 1.3—3.5 pCt. Zucker enthielten, wiesen die mit Leberthran digerirten Portionen einen Mehrgehalt von 10 pCt., die mit Oliven-, Mandel-, Ricinus-, Mohnöl einen solchen von 20—92 pCt. auf.

¹⁾ In Uebereinstimmung mit Bleile, *Arch. f. Physiol.* 1879.

²⁾ Der Fettgehalt der Leber betrug hier 10.9—26 pCt., in letzterem Falle 65 pCt. der Trockensubstanz.

Auch der Zusatz von Glycerin, Seife und Fettsäure vermehrte den nach der Digestion erhältlichen Zuckergehalt (um 16—61, 25—92 resp. 8—35 pCt.); demnach würden sich beide Componenten der Fette an der Zuckerbildung betheiligen. Neben dem Zucker schienen auch andere Kohlehydrate (Dextrin) in der mit den Fettbestandtheilen digerirten Leber gebildet zu sein. — Die Gemische wurden mit Eisenchlorid und Natriumacetat gekocht, filtrirt, die Coagula ausgekocht, die Decoete auf 200—300 ccm eingengt, filtrirt und das Filtrat mit Fehling'scher Lösung titirt; das Filtrat enthielt eine erst nach dem Kochen mit Säure reducirende Substanz, welche nicht oder nur zu minimalem Theil aus Glycogen bestand. — Die Gährung der Decoete verlief äusserst langsam, so dass sie nicht zur quantitativen Bestimmung verwendet werden konnte; sie lieferte jedoch ebenfalls stets höhere Resultate für die Portionen mit Fettzusatz. — Verfasser erinnert an analoge Beobachtungen im Pflanzenreich. Sachs¹⁾ wies nach, dass bei der Keimung fetthaltiger Samen auf Kosten des Fettes Stärke und Zucker gebildet wird. Lässt man solche Samen in einem abgeschlossenen Luftvolum über Quecksilber keimen, so zeigt sich eine Abnahme des Luftvolums durch Sauerstoffabsorption, welche bei stärkehaltigen Samen nicht eintritt (Wiesner). Umgekehrt geht nach Seegen beim Reifen der Samen, z. B. von Paeonia, Stärke in Fett über²⁾, ein Vorgang, den Verfasser mit einem Uebergang von Leberglycogen in Fett vergleicht.

Hertel.

Ueber gährungsunfähige reducirende Substanzen im Blute von J. Seegen (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 37, 369—374). Otto (*diese Berichte* XVIII, 719) hat ebenso wie Seegen (*ibid.* p. 33) beobachtet, dass die durch Gährung aus dem Blut erhältliche Kohlensäure nur 70—80 pCt. Traubenzuckermenge entspricht, welchen die Reduction angiebt. Otto deutet diese Differenz durch die Gegenwart anderer reducirender Substanzen, Seegen wenigstens zum Theil durch die Unvollständigkeit der Gährung, welche nach 48 Stunden noch nicht abgeschlossen ist und er bemängelt daher die von Otto (*l. c.*) ausgeführten quantitativen Bestimmungen.

Hertel.

Ueber den Multiplicator bei der Roberts'schen Methode von Worm-Müller (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 37, 479—494). Verfasser prüfte die Roberts'sche Methode der Zuckerbestimmung im Harn (Berechnung der Zuckerprocente durch Multiplication der Differenz zwischen den specifischen Gewichten vor und nach der Gährung mit einem constanten Multiplicator), indem er die durch dieselbe gelieferten Werthe mit den durch Titrirung des Harns mit Knapp-

¹⁾ *Bot. Zeitung* 1859, 179.

²⁾ *Vorlesungen über Pflanzenphysiologie* 1882.

scher Flüssigkeit erhaltenen verglich. Die Titrirung wurde vor und nach der Gährung¹⁾ vorgenommen und die zuletzt erhaltene Zahl von der ersten abgezogen. So werden annähernd übereinstimmende Werthe erhalten, nicht aber, wenn man das ganze Reductionsvermögen des Harns auf Zucker bezieht (vergl. *diese Berichte* XVII, 335). Eine neue Versuchsreihe wurde in der Weise angestellt, dass normaler Harn mit verschiedenen bestimmten Mengen Traubenzucker versetzt wurde. Da auch normaler Harn, welcher keine Zuckerreaction giebt, nach der Behandlung mit Hefe ein verringertes specifisches Gewicht zeigt, so wurde ausgegohrener und aufgekochter Harn verwendet. In allen Fällen, wo der Harn über 0.4 pCt. Zucker enthielt (der Zuckergehalt lag zwischen 0.5 und 8.0 pCt.), zeigten die für den Multipliator sich ergebenden Werthe nahe Uebereinstimmung; in den Versuchen mit Harn vom Gewicht 1.02908 betrug dieselben 228—231, in denen mit Harn vom Gewicht 1.01512 221—239; das Mittel war 228.8; Verfasser schlägt vor, bei der von Roberts festgestellten bequemeren Zahl 230 zu bleiben. Genaue Bestimmung der specifischen Gewichte ist bei Ausführung der Methode unerlässlich.

Hertter.

Betrachtungen über den Multipliator bei der Robertschen Methode von Worm-Müller und J. Fr. Schroeter (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 37, 494—519). Verfasser vertheidigen die Robertsche Methode, speciell die Anwendung eines constanten Multipliators gegen die Kritik von W. Budde, nach welchem der Multipliator eine variable Grösse ist.

Hertter.

Zur Kenntniss des Giftes der Miesmuschel (*Mytilus edulis*) von E. Salkowski (*Arch. f. pathol. Anatom.* 102, 578—592). Mitte October 1885 kamen in Wilhelmshaven Vergiftungen durch Miesmuscheln, darunter vier tödtliche, vor²⁾. Die hier gesammelten giftigen Muscheln gaben das Gift an Alkohol, besonders an salzsaurem, sowie auch an Wasser ab; die in Wasser gekochten Muscheln waren daher weit weniger giftig als die rohen. Das Gift wirkt lähmend, schon in sehr kleiner Dose; die toxische Dose ist von der letalen bei Warmblütern wenig unterschieden. Es ist nicht flüchtig und kann auf 110° erhitzt werden, ohne merklich schwächer zu werden. Kochen mit etwas Natriumcarbonat zerstört es. Es scheint keine in Alkoholäther lösliche Platinverbindung zu bilden. Giftige Muscheln, welche sich auch in einer aus Waugeroog stammenden Sendung fanden, gaben ein stärker goldgelb gefärbtes Alkoholextract als ungiftige.

Hertter.

¹⁾ Der Harn wurde mit ausgewaschener lufttrockener Hefe 36 Stunden bei 20—25° erhalten.

²⁾ *Ugeskrift for Laeger.* 4. F., 9, 354, 375, 401, 1885. Kopenhagen.

Die Localisation des Giftes in den Miesmuscheln von Max Wolff (*Arch. f. pathol. Anat.* 103, 187—203). Das Gift wurde in den Monaten höchster Giftigkeit (Mitte November bis Anfang December) ausschliesslich in der »Leber« localisirt gefunden. Es wirkte sicherer bei subcutaner Injection, als bei Einführung in den Magen. Wurden die Thiere, mit feuchtem Fließpapier umhüllt, drei Wochen lang ohne Nahrungszufuhr am Leben erhalten, so verloren sie erheblich an Giftigkeit. Heter.

Ueber basische Producte in der Miesmuschel von L. Brieger (*Deutsch. med. Wochenschr.* 1885, No. 53, p. 6). Wilhelmshavener Miesmuscheln wurden zerkleinert mit schwach salzsaurem Wasser aufgekocht, die decantirte Flüssigkeit zum Syrup eingedampft und wiederholt mit Alkohol extrahirt. Das Alkoholextract sowohl wie der Rückstand enthielt die basischen Substanzen, welche nach Neutralisation mit Natriumcarbonat¹⁾ und Zusatz von viel Salpetersäure zunächst durch etwas Phosphormolybdänsäure von Schleim und Farbstoff getrennt und dann damit vollständig ausgefällt wurden. Da die Phosphormolybdänverbindung durch Baryumcarbonat nicht zerlegt, durch Baryumhydrat aber entgiftet wurde, so geschah die Zerlegung durch Erwärmen mit neutralem Bleiacetat. Die erhaltene Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit und die Lösung mit etwas Salzsäure zum Syrup eingedampft, der mit Alkohol erschöpft wurde. Das Extract wurde mit alkoholischer Platinchloridlösung gefällt, der Platinniederschlag in das Goldsalz verwandelt und das Filtrat nach Verjagen des Alkohols und Aufnehmen in Wasser durch Schwefelwasserstoff vom Platin befreit.

1. In dem wässerigen Rückstand sowohl als im alkoholischen Auszug fanden sich in Alkohol unlösliche Nadeln, das Chlorhydrat einer ungiftigen, luftbeständigen, organischen Base. Sie giebt mit Platinchlorid eine sehr leicht lösliche Doppelverbindung und geht nur mit Goldchlorid, Phosphormolybdänsäure und Kaliumwismuthjodid krystallinische Doppelverbindungen ein; durch Jodkalium und jodhaltige Jodwasserstoffsäure wird sie amorph gefällt. Die ölige Base riecht ammoniakalisch; nach Verfasser steht sie in Beziehung zur Cholinreihe. Die Analyse der Golddoppelverbindung ergab: Gold 43.59 pCt., Kohlenstoff 11.57, Wasserstoff 2.98, Stickstoff 4.31 pCt.

2. Aus dem Platinchloridniederschlag wurde eine geringe Menge einer sehr giftigen Base erhalten, welche bei substaner In-

¹⁾ Virchow. *Berlin. Klin. Wochenschr.* 1885, No. 48.

²⁾ Das Alkoholextract wurde vorher mit alkoholischer Quecksilberjodidlösung ausgefällt und nach Verdunsten des Alkohols durch Schwefelwasserstoff von Quecksilber befreit.

jection profuse Speichelsecretion und erschöpfende Diarrhoeen hervorruft. Das Chlorhydrat krystallisirt in Prismen und giebt mit Goldchlorid ein krystallinisches Doppelsalz; die meisten anderen Alkaloidreagentien fällen ölig oder amorph¹⁾.

3. Das spezifische, curareartige Gift wird durch Platinchlorid nicht gefällt; es wurde nach Ausfällung der beiden ersten Basen durch Goldchlorid niedergeschlagen. Die in Würfeln krystallisirende Goldverbindung war schwer von öligen Beimengungen zu trennen. Sie schmolz bei 182° und war nach $C_6H_{16}NO_2AuCl$ zusammengesetzt. Das chlorwasserstoffsäure Salz krystallisirt in Tetraëdern. Die üblichen Alkaloidreagentien geben ölige Niederschläge. Die freie Base besitzt einen widerlichen Geruch, den sie an der Luft bald verliert, indem sie ungiftig wird. Verfasser nennt sie Mytilotoxin.

4. Die durch Goldchlorid ölig gefällte Verbindung wird im Exsiccator langsam fest. Es wurden darin 36.73 resp. 41.08 pCt. Gold gefunden. Weder das Chlorhydrat noch das Pikrat oder die Platinverbindung krystallisiren; die freie Base riecht ekelhaft. Das Chlorhydrat tödtete bei der Injection Meerschweinchen unter schüttelfrostartigen Zuckungen (Pupillenerweiterung).

5. Ein 31.71 pCt. Gold enthaltendes amorphes Goldsalz wurde einmal ausgeschieden, in Wasser schwer löslich gefunden.

6. Schliesslich wurde, durch Phosphormolybdänsäure nicht fällbar, eine flüchtige, ungiftige Base erhalten, welche ein in Nadeln krystallisirendes Golddoppelsalz liefert.

Diese Substanzen rechnet Brieger zu den »Ptomainen«; das Speichel erregende Gift schliesst sich den muskarinähnlichen Ptomainen an, welche aus verschiedenen fauligen Massen erhalten werden; auch hier ist Verfasser einem in Tetraëdern krystallisirenden Chlorhydrat begegnet. Herter.

Beiträge zur Kenntniss der giftigen Miesmuscheln von Rud. Virchow (*Arch. f. pathol. Anat.* 104, 161—179). Mit Hülfe von O. Hermes constatirte Verfasser, dass giftige Muscheln in reinem Seewasser sich innerhalb vier Wochen vollkommen entgiften (in Uebereinstimmung mit Schmidtman). Die giftigen Exemplare waren, wie zuerst Schmidtman beobachtete, meist mit hellerer, gestreifter Schale versehen. In Uebereinstimmung mit F. E. Schulze, v. Martens, Möbius und Schneider spricht Virchow sich gegen die Aufstellung einer besonderen giftigen Abart aus (Lohmeyer und Kobelt); er hält die giftigen Muscheln für in der Ernährung zurückgebliebene Individuen der gewöhnlichen Art. Herter.

¹⁾ Diese Base wurde am reichlichsten aus einer Seudung erhalten, welche abgestorbene Exemplare enthielt.

Die Ausdehnung des Gebietes der giftigen Miesmuscheln und der sonstigen giftigen Seethiere in Wilhelmshaven von Max Wolff (*Arch. f. pathol. Anat.* 104, 180—202). Das Hafenbassin, welches völlig stagnirendes Wasser (ohne jeden Zufluss) enthält, ist der Wohnsitz der giftigen Miesmuscheln und der in gleicher Weise giftigen Seesterne (*Asterias rubens*), während in der Nähe der Schleusen, wo ein Wechsel des Wassers stattfindet, die Thiere ungiftig sind, wie Verfasser mit Hülfe von König feststellte. Schmidtman constatirte, dass nichtgiftige Muscheln, im Hafenbassin ausgesetzt, binnen 2 bis 3 Wochen giftig wurden, während umgekehrt giftige Muscheln in dem freien Seewasser der Hafeneinfahrt in derselben Zeit ihre giftigen Eigenschaften vollkommen verloren. In dem Wasser des Hafenbassins liessen sich giftig wirkende Substanzen nicht nachweisen. Die von 6. Januar bis 12. Februar gesammelten Muscheln waren im Allgemeinen weniger giftig als die im November und December gesammelten, eine auch von Schmidtman und König gemachte Beobachtung. Bei diesen Thieren war die Localisation des Giftes in der Leber nicht mehr so ausgesprochen. Herter.

Ueber den Ursprungsort der Harnsäure im thierischen Körper von Alfred Baring Garrod (*Chem. News* 52, 290). Der Verfasser hat die Frage zu entscheiden gesucht, ob die Harnsäure schon im Blute anwesend ist und alsdann durch die Nieren secernirt, oder ob sie durch die Nieren selbst gebildet wird. Um diese Untersuchungen in befriedigender Weise führen zu können, hat er eine neue Methode ausgearbeitet, die Gegenwart jener Substanz in sehr geringen Mengen von Blut nachzuweisen. — Die Harnsäure wird von den Nieren in der Form des Ammoniumsalses abgesondert; in dem Blute dagegen findet sie sich als Natriumurat, und in dieser Verbindung ist sie auch vorhanden, wenn sie während des Lebens in irgend welchem Gewebe aus dem Blute abgeschieden wird. Vergleicht man bei verschiedenen Thierklassen die täglich producirt Quantität von Säure mit dem Körpergewicht, so findet man ausserordentlich abweichende Zahlen. So ist bei den fleischfressenden Säugethieren das Verhältniss wie 1:1000000, bei Vögeln etwa wie 1:85 und bei dem Menschen ungefähr wie 1:120000. Die Menge von Harnsäure, welche im Blute verschiedener Thiere enthalten ist, steht wenig in Beziehung zu der durch die Nieren producirt Quantität. So findet man beispielsweise im Blute von Vögeln, die doch sehr viel davon secerniren, oftmals nicht mehr wie im Blute von Tieren, bei denen die Absonderung von Harnsäure ausserordentlich gering ist. Nach dem Genuss von Harnsäure ist das Blut zuweilen so reich an dieser Substanz, dass letztere durch irgend eine gewöhnliche Reaction leicht nachgewiesen werden

kann, die Abscheidung durch die Nieren aber ist nicht vermehrt. — Das Blut aus verschiedenen Adern desselben Thieres enthält auch verschiedene Mengen von Säure; besonders reich daran ist das der Nierenvenen. Aus all seinen Beobachtungen kommt der Verfasser endlich zu dem Schluss, dass die Harnsäure durch die Nierenzellen in der Form des Ammoniumsalzes gebildet wird. Freund.

Ein Beitrag zur Kenntniss der Wirkung der Kakodylsäure im thierischen Körper von John Marshall und Walther D. Green (*Amer. Chem. Journ.* 8, 128—138). Bunsen und später Schmidt und Chomse haben auf Grund ihrer Versuchsergebnisse der Kakodylsäure giftigen Charakter abgesprochen. Lebahn's Versuche an Kaninchen hatten dagegen alle letalen Ausgang. Mit reiner, von arseniger Säure freier Kakodylsäure vermochten die Verfasser nur einmal den Tod herbeizuführen, als sie einem kleinen, nur 5 kg schweren Hunde die kräftige Dosis von 3 g Kakodylsäure auf einmal reichten. Bei einem Versuche an einem Kaninchen, welcher auch letal endete, wurde nachher arsenige Säure in dem Präparate aufgefunden. Verfasser nehmen deshalb an, dass auch Lebahn's Säure in gleicher Weise verunreinigt war, und erkennen der Kakodylsäure eigentliche giftige Wirkungen nicht zu. Nach dem Genusse der Kakodylsäure zeigten Athem und Fäces starken Knoblauchgeruch von Kakodyl. Die Beobachtungen von Schmidt und Stürzwag sowie von Lebahn wurden im Allgemeinen bestätigt. Schertel.

Analytische Chemie.

Ueber einige Punkte in der Prüfung der Oele von Leonard Archbutt (*Journ. Soc. Chem. Ind.* V, 303—312). In dieser Abhandlung, deren Inhalt im Auszuge nicht gegeben werden kann, werden verschiedene ältere und neuere Methoden zur Prüfung von Oelen auf den Grad und die Bedingungen ihrer Zuverlässigkeit untersucht und die Resultate in mehreren Tabellen mitgeteilt. Schertel.

Ergänzende Bemerkungen über die Methoden zur Prüfung der Oele von Alfred H. Allen (*Journ. Soc. Chem. Ind.* V, 282—283).

Ueber die Bestimmung des Schwefels und der Verunreinigungen im Leuchtgase von F. Fairley (*Journ. Soc. Chem. Ind.* V, 283—286). Es werden die Apparate beschrieben, welche zur Be-

stimmung des Schwefels im Leuchtgase in London gebräuchlich sind. Verfasser hat das übliche Verfahren modificirt, indem er die Verbrennungsgase eines Bunsenbrenners durch einen Cylinder streichen lässt, welcher mit Glasperlen gefüllt ist, über welche eine verdünnte Lösung von Wasserstoffhyperoxyd herabtrüpfelt. In der aufgesammelten Flüssigkeit lässt sich die Schwefelsäure durch Normalalkali oder gewichtsanalytisch bestimmen. — Beträgt der Kohlensäuregehalt des Leuchtgases 1 pCt. und mehr, so kann derselbe mit einer Buntsehen Bürette bestimmt werden, anderenfalls wird er durch eine titrirte Lösung von Aetzbaryt geleitet.

Scheneel.

Ueber eine Fehlerquelle bei Bestimmung des Harnstoffs nach der Hypobromitmethode mit dem Apparate von Russel und Weit von Walter D. Green (*Americ. Chem. Journ.* 8, 124). Es wird gezeigt, dass in dem genannten Apparate und in den nach gleichem Principe construirten, bei welchen der Urin zunächst nur mit der Oberfläche der alkalischen Hypobromitlösung in Berührung kommt, leicht ein Theil der Kohlensäure der Absorption entgehen und sonach die Stickstoffmenge vergrößern kann. Dieser Fehler wird bei dem Apparate von Hüfner und dem von Dr. Wm. Greene vermieden.

Schertel.

Ueber die Vitali'sche Reaction zum Nachweise des Atropins von E. Beckmann (*Arch. Pharm.* [3] 24, 481—483). Die Vitali'sche Reaction gründet sich bekanntlich darauf, dass Atropin nach der Oxydation mit starker Salpetersäure auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge eine intensiv violette Färbung giebt, die alsbald in Kirschroth übergeht und sodann verblasst (Otto, *Ausmittlung der Gifte* VI. Aufl. 1872; Flückiger, *Pharm. Journ. and Transact.* 1886, 601). Dem Atropin ähnlich wirkt auch das Veratrin auf das Vitali'sche Reagenz ein; die Veratrinfärbungen stehen hinter denen des Atropins aber an Intensität zurück, auch treten sie nicht so schnell auf und zeigen eine Beimischung von mehr Roth, bisweilen auch von etwas Braun. Jedenfalls kann der Atropinnachweis durch die Vitali'sche Reaction nur dann als gesichert betrachtet werden, wenn die Abwesenheit von Veratrin dargethan ist. — Beide Alkaloide unterscheiden sich durch folgendes Verhalten von einander. Mit einem Nitrit und wässriger Kalilauge giebt Atropin eine rothviolette, Veratrin dagegen eine gelbe Färbung. Bei kurzem Kochen mit einer Mischung von gleichen Volumina Eisessig und Schwefelsäure geben Atropin und Veratrin bräunliche, grün fluorescirende Flüssigkeiten; während aber beim Erhitzen die Atropinlösung bis zur Bräunung farblos bleibt, geht die Veratrinlösung von Farblos durch ein intensives Kirschroth in Braun über. Die neueren Atropinreactionen, welche darauf beruhen, dass Atropin stärker basische Eigenschaften besitzt, als die meisten

(42*)

übrigen Alkaloïde, traten mit Veratrin nicht ein. Aus Sublimatlösung wurde kein Quecksilberoxyd gefällt (*diese Berichte* XVII, R. 184), Phenolphthaleinpapier nicht geröthet (Flückiger, l. c.). Atropin giebt beim Kochen mit Salzsäure keine rothe Lösung, wie Veratrin, und eine Mischung von Atropin mit Zucker wird, abweichend vom Veratrin, nicht grün und blau, sondern gelb und braun. Proskauer.

• Ueber den Werth von Brücke's Methode der Entfernung der störenden Substanzen bei Bestimmung der Glucose im Urin von Edgar Moore Green (*Americ. Chem. Journ.* 8, 139—152). Nach Brücke wird der diabetische Urin zur Entfernung von Kreatinin, Harnsäure u. s. w. mit neutralem essigsaurem Blei und darauf mit Bleiessig versetzt, der Niederschlag filtrirt und gewaschen und aus den vereinigten Filtraten durch Ammoniak der Zucker als Bleisaccharat gefällt, welches dann mit Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Um zu prüfen, ob diese Methode den Zucker ohne Verlust bestimmen lasse, wurden Lösungen von 0.05—2.0 pCt. Glucose mit gleichen Mengen Urin hergestellt, nach Brücke's Vorschrift behandelt und nach jeder der Operationen der Gehalt der Lösungen an Glucose mit dem Saccharimeter bestimmt. Aus den sehr zahlreichen Versuchen geht hervor, dass jede der Operationen bedeutenden Verlust an Glucose herbeiführte, so dass nicht mehr als 40—60 pCt. derselben erhalten werden, und dass dieser Verlust, wenn auch die einzelnen Versuche in durchaus gleicher Weise ausgeführt werden, doch durchaus verschiedene Beträge erreicht. Schertel.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Bildungswärmen der sauren Wasserstoffverbindungen von D. Tommasi (*Bull. soc. chim.* 48, 221). Der Verfasser beschäftigt sich mit einigen Ausnahmen von seinem »Gesetz der thermischen Constanten« (vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 343). Horstmann.

Untersuchungen über Gleichgewichtsverhältnisse in wässrigen Lösungen: II. Ueber die Existenz der sauren Salze und der Doppelsalze in wässriger Lösung von Th. Thomsen. (*Journ. pr. Chem. N. F.* 34, 221.) Aus seinen Messungen des optischen Drehungsvermögens geeigneter Lösungen schliesst der Verfasser, gestützt auf frühere theoretische Resultate (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 591), dass das normale Natriumtartrat in wässriger Lösung sein Krystallwasser festhält, dass die sauren Tartrate von Natrium und Kalium (auch die sauren Salze der Aepfelsäure) nur bei unendlicher Verdünnung völlig in normales Salz und freie Säure zersetzt sind, während die Lösungen mit steigender Concentration immer grössere Mengen des sauren Tartrates enthalten, und endlich, dass das Doppelsalz von Kalium und Natrium wahrscheinlich auch in concentrirten Lösungen schon vollständig zersetzt ist. Horstmann.

Einfluss des Concentrationsgrades auf den Gefrierpunkt der Lösungen von F. M. Raoult (*Ann. chim. phys.* [6] 8, 289). Der Verfasser setzt nochmals seine theoretischen Ansichten über die Erniedrigung des Gefrierpunktes der Lösungen auseinander (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 212, 488 und XIX, Ref. 279). Horstmann.

Allgemeine Methode zur Bestimmung der Molekulargewichte von F. M. Raoult (*Ann. chim. phys.* [6] 8, 317). Die Molekulargewichte sollen aus der Gefrierpunkterniedrigung berechnet werden, welche die betreffenden Substanzen in ihren Lösungen (in Wasser, Essigsäure oder Benzol) hervorbringen. Horstmann.

Ueber die Wärmecapazität gasförmiger, dissociationsfähiger Verbindungen von P. Duhem (*Journ. phys.* [2] 5, 301). Es wird nachgewiesen, dass die Beobachtungen von Berthelot und Ogier (*diese Berichte* XV, Ref. 1075 und 2352) über die spezifische Wärme der Untersalpetersäure und des Essigsäuredampfes mit den Folgerungen im Allgemeinen übereinstimmen, welche man aus den Grundsätzen der Thermodynamik ableiten kann, unter der Voraussetzung, dass jene Verbindungen in Dissociation begriffen sind.

Horstmann.

Configuration organischer Moleküle von Aemilius Wunderlich (Würzburg 1886). Der Verfasser beschäftigt sich in der vorliegenden Broschüre mit der Vertheilung der Massen chemischer Moleküle im Raume und deren Beziehung zu den chemischen Eigenschaften. Die Masse der Atome erfüllt nach seiner Annahme einen bestimmten Raum von unveränderlicher Gestalt. Verbindung und Sättigung kommt dadurch zu Stande, dass gewisse ausgezeichnete Partien der Masse eines Atomes (die »Bindestellen«) ähnlichen Theilen eines zweiten Atomes möglichst nahe gebracht werden. Von diesen einfachen Voraussetzungen ausgehend wird nun zunächst untersucht, welche geometrischen Eigenschaften der Gestalt eines Kohlenstoffatoms zugeschrieben werden müssen, um den bekannten Thatsachen zu genügen, auf welche sich die Atomverkettungslehre stützt, und alsdann wird gezeigt, dass dieselben geometrischen Eigenschaften noch andere Erscheinungen erklären können, welche die Atomverkettungslehre nicht vorhersehen kann. Es ergibt sich einerseits die Möglichkeit einer asymmetrischen Anordnung der Atome eines Moleküls, wodurch bei gleicher Art der Bindung Isomerien hervorgebracht werden können, wie schon Le Bel und van't Hoff bemerkt haben (optisch active Modificationen, Fumarsäure und Maläinsäure u. s. w.). Andererseits lässt sich eine Vorstellung gewinnen von der Ursache der ungleichen Stabilität der Moleküle bei sogenannter einfacher, mehrfacher oder verschiedenartiger ringförmiger Bindung der Atome. Wenn z. B. bei doppelter Bindung zwei Atome sich gleichzeitig mit zwei Bindestellen möglichst nahe kommen sollen, so kann in Folge der räumlichen Ausdehnung und Gestalt der Atome die Annäherung nicht so gross sein als bei einfacher Bindung, und darum erscheint die doppelte Bindung nicht doppelt so fest. Ebenso werden mehrere Atome, welche ringförmig verbunden sein sollen, nicht in derselben Lage gegeneinander sein können, wie bei einfacher Bindung. Gewisse Flächen, welche bei einfacher Bindung parallel sind, werden gegeneinander geneigt sein müssen, und in Folge dieser Neigung werden auch wieder die Bindestellen weiter von einander entfernt sein als bei paralleler Lage. Dadurch kommt die mehr oder minder grosse Spannung zu Stande, auf welche die Beobachtungen an ringförmig gebundenen Molekülen hin-

weisen (A. von Baeyer, *diese Berichte* XVIII, Ref. 2277b). Die »Ablenkung der Anziehungsrichtung«, welche nach Baeyer jene Spannung verursachen soll, ist hier durch eine fassbare Vorstellung ersetzt.

Horstmann.

Die Inversion des Rohrzuckers durch Benzoësäure und die Oxybenzoësäuren von M. Koral (*Journ. pr. Chem.* 34, 109—112). Von den Säuren wurden $\frac{1}{20}$ N-Lösungen in wässriger, 25 pCt, Acetonlösung benutzt; auf 15 ccm Säurelösung kamen 5 ccm Zuckerlösung. In der folgenden Tabelle ist das Mittel der Verhältnisse der Stärke der Oxybenzoësäuren zur Benzoësäure, die als Einheit angenommen ist, bei den Temperaturen von 25° und 45° angegeben:

Salicylsäure . . .	bei 25°	5.308	bei 45°	5.505
m-Oxybenzoësäure	» »	1.269	» »	1.294
p-Oxybenzoësäure	» »	0.503	» »	0.532

Diese durch die Inversionsgeschwindigkeit ermittelten Affinitätsgrößen stimmen mit den von Ostwald (*diese Berichte* XVIII, Ref. 359) nach der electrischen Leitungsfähigkeit bestimmten Größen überein.

Schotten.

Bemerkungen über das Brom und die Bromwasserstoffsäure von J. D. van der Plaats (*Rec. trav. chim.* 1886. V, pag. 34). Da die Angaben verschiedener Forscher über den Schmelz- und Siedepunkt des Broms beträchtlich von einander abweichen, hat der Verfasser nach einer von Stas veröffentlichten, von ihm etwas modificirten Methode Brom hergestellt, welches vollkommen chlor- und jodfrei war, und mit diesem Material die Bestimmungen ausgeführt. — Als Mittel seiner Beobachtungen findet er den Schmelzpunkt des Broms zu 7.3°, den Siedepunkt zu 63.05° bei einem Druck von 0.76 mm, während das spezifische Gewicht bei 0° 3.1875 beträgt.

Freund.

Organische Chemie.

Die Einwirkung von Bromaluminium auf Aethylen und die Bromide der Grenzalkohole von G. Gustavson (*Journ. pr. Chem.* 34, 161—177). Leitet man durch ein mit Aluminiumbromid beschicktes Rohr ein Gemisch von trockenem Aethylen und trockenem Bromwasserstoff, so bilden sich, zumal bei 60—70°, Kohlenwasserstoffbromaluminium, $\text{AlBr}_3\text{C}_4\text{H}_8$, und gasförmige Grenzkohlenwasserstoffe, und zwar von letzteren um so mehr, je höher die Temperatur

[43*]

ist und je grössere Quantitäten des Gasgemisches durch ein bestimmtes Gewicht von Bromaluminium geleitet werden. Kohlenwasserstoffbromaluminium ist eine orangefarbene Flüssigkeit von der Consistenz des wässrigen Glycerins, auch bei -15° nicht erstarrend, nicht flüchtig, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Petroleum, in jedem Verhältniss löslich in Methyl- und Aethylbromid. Mit Wasser zersetzt es sich ohne Gasentwicklung unter Bildung flüssiger, schwer flüchtiger, ungesättigter Kohlenwasserstoffe, die nach Kampher riechen und von $150-300^{\circ}$ und höher sieden. Sie verharzen leicht an der Luft und verbinden sich begierig mit Brom. Aethylbromid wirkt auf Bromaluminium bei $60-70^{\circ}$ unter Bildung derselben Producte nebst Bromwasserstoff. Auf Kohlenwasserstoffbromaluminium wirkt Aethylbromid schon bei Zimmertemperatur unter Entwicklung von Bromwasserstoff und den gasförmigen Grenzkohlenwasserstoffen; ebenso wirken die Propylbromide und Isobutylbromid, und zwar ist die Wirkung um so vollständiger, je höher das Bromid in der homologen Reihe steht. Brommethyl wirkt auf Bromaluminium selbst nicht bei 180° ; auf Kohlenwasserstoffbromaluminium bei 150° in der Weise, dass ein Theil des Wasserstoffs durch Methyl ersetzt wird.

Schotten.

Ueber die Zersetzung des Aethylätherdampfes durch den Inductionsfunkenstrom von N. von Klobukow (*Journ. pr. Chem.* 84, 124—131). Bei gewöhnlicher Temperatur wird der Aetherdampf vom Funkenstrom kaum angegriffen; bei $250-300^{\circ}$ aber, unter gewöhnlichem Druck, sofort unter starker Kohleabscheidung zerlegt. Die Zersetzungsproducte sind ausserdem Wasserstoff ca. 40 pCt., Acetylen und Homologe ca. 30 pCt., Kohlenoxyd ca. 10 pCt., Aethylen und Homologe ca. 6 pCt. Der Rest von ca. 14 pCt. enthält Methan und brenzliche Stoffe von unbekannter Natur. Ist dem Aether eine Spur Luft beigemischt, so tritt auch Kohlensäure auf. Schwefelkohlenstoff wird schon bei gewöhnlicher Temperatur in Kohle und, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen, Schwefel zerlegt. Verfasser sieht in der ausserordentlichen Zersetzungsfähigkeit des Inductionsfunkenstroms, entgegen der Ansicht von Truchot, *Diese Berichte* X, 900, und Cowles, *Diese Berichte* XVIII, 726 Pat. und 699 Ref., nicht blos eine Wirkung der hohen Temperatur, sondern das Resultat der vereinigten Wirkungen der thermischen und der elektrischen Energien.

Schotten.

Ueber die Elektrolyse der normalen Capronsäure mit Wechselströmen von E. Drechsel (*Journ. pr. Chem.* 84, 135—151). Bei der Elektrolyse von wässriger Phenollösung in Gegenwart von schwefelsaurer Magnesia mit Wechselströmen entstehen ausser Phenolätherschwefelsäure noch Hydrochinon, Brenzcatechin, γ -Diphenol und eine Reihe ein- und zweibasischer Fettsäuren (*Diese Berichte* XVII.

Ref. 304). Bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung von capronsaurer Magnesia mit Wechselströmen entstehen Oxycapronsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure, Valeriansäure, Buttersäure, während bei der Elektrolyse durch einen constanten Strom Kohlensäure und Diamyl resultirt. Bei der Zerlegung mit Wechselströmen wird also in allmählicher und stufenweiser Oxydation ein Kohlenstoffatom nach dem anderen aus der ursprünglichen Substanz herausgenommen und zu Kohlensäure verbrannt, der Wasserstoff zu Wasser. Daneben entstehen die niederen Fettsäuren durch Reduction der Oxy Säuren und zerfallen dann wieder weiter in derselben Weise, wie die Capronsäure. In Betreff der Ausführungen des Verfassers über die Art und Weise der Wirkung der Wechselströme und in Betreff der Parallele, welche zwischen dieser Wirkung und den im Thierkörper verlaufenden Umsetzungen gezogen wird, sei auf das Original verwiesen. Schotten.

Ueber die Einwirkung von primären aromatischen Aminen auf Benzoïn von K. Voigt (*Journ. pr. Chem.* 34, 1—27). Anilbenzoïn, $C_6H_5C(NC_6H_5)C_6H_5 \cdot CH \cdot OH$, entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Benzoïn, $C_6H_5CO C_6H_5 \cdot CH \cdot OH$, mit Anilin im Rohr auf etwa 200° unter Abspaltung von Wasser. Aus Alkohol unkristallisirt bildet es gelbliche Nadeln, Schmelzpunkt 99° , leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, heissem Alkohol, Aether, Eisessig. Das Anilbenzoïn bildet mit starken Säuren nur sehr unbeständige Salze. Säuren und Alkalien spalten in der Wärme aus Anilbenzoïn Anilin ab. Nitrosoanilbenzoïn, $C_6H_5C(N \cdot C_6H_4NO)C_6H_5 \cdot CHOH$, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, Schmelzpunkt 140° ; Acetylanilbenzoïn, $C_6H_5C(NC_6H_5)C_6H_5 \cdot CH \cdot O \cdot C_2H_3O$, mit Essigsäureanhydrid dargestellt, aus Benzol in Nadeln, Schmelzpunkt 153° ; Brom erzeugt in ätherischer Lösung Monobromanilbenzoïn, Schmelzpunkt 168° . Zinkstaub in der Wärme erzeugt Anilin, Benzaldehyd und Desoxybenzoïn; Zinn und Salzsäure, sowie Zink und Essigsäure Desoxybenzoïn; Natriumamalgam in Gegenwart von Alkohol reducirt in der Wärme zu Hydrobenzoïnanilid, $C_6H_5 \cdot CH \cdot NHC_6H_5 \cdot C_6H_5 \cdot CH \cdot OH$, Schmelzpunkt 119° , welches sich mit Schwefelsäure zu einem krystallisirten, gegen heisse verdünnte Schwefelsäure beständigen Salz vereinigt. — Mit *o*-Toluidin lieferte Benzoïn kein krystallisirtes Product. *p*-Tolilbenzoïn ist auch in heissem Alkohol schwer löslich, krystallisirt daraus in gelben Nadeln, Schmelzpunkt 144° , verhält sich wie Anilbenzoïn gegen salpetrige Säure, heisse Säuren und Alkalien. Mononitro-*p*-tolilbenzoïn, mit der Nitrogruppe im Anilinrest, entsteht bei kurzem Erwärmen mit 30 Theilen Salpetersäure (1, 2), es krystallisirt aus Alkohol in rothen Prismen, Schmelzpunkt 153° ; längeres Erwärmen erzeugt Dinitro-*p*-tolilbenzoïn,

Schmelzpunkt 195°. Natriumamalgam reducirt Tolilbenzoïn zu Hydrobenzoïn-*p*-toluidid, Schmelzpunkt 140°. — β -Naphtilbenzoïn, Schmelzpunkt 130°, gleicht dem Anilbenzoïn. — Beim Erhitzen von Benzil mit Anilin im Rohr auf 200° entsteht Anilbenzil, $C_6H_5 \cdot C(NC_6H_5) \cdot C_6H_5CO$, welches aus Alkohol in gelben, bei 105° schmelzenden Prismen krystallisirt. (Vergl. Vorl. Mitth. *Diese Berichte* XVIII, Ref. 504.)

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Nitromethan auf einige Chlorhydrine von A. Pfungst (*Journ. pr. Chem.* 34, 27—41). Wird das bei 174° siedende α -Dichlorhydrin mit zwei Äquivalenten Nitromethan unter mehrmaligem Oeffnen des Rohrs im Ganzen 20 Stunden auf 220° erhitzt, so lässt sich durch fractionirte Destillation, zuletzt bei vermindertem Druck, der unter 25 mm bei 135—140° siedende Formylester des Dichlorhydrins isoliren. Als Nebenproducte treten Kohlensäure und Chlorammonium auf. Aus dem Formylester lassen sich durch Erhitzen mit Silbersalzen oder Säurechloriden Dichlorhydrinester anderer Säuren darstellen. — Der Diformylester des α -Monochlorhydrins entsteht weniger leicht; er siedet unter 25 mm Druck bei etwa 190°. — Aus Äthylenchlorhydrin entsteht bei der gleichen Behandlung ein unter 25 mm Druck bei 145—155° siedendes Oel, $C_5H_9O_3Cl$, wahrscheinlich eine formylhaltige Polyäthylenverbindung.

Schotten.

Weiteres über die Condensation des Formaldehyds von O. Löw (*Journ. pr. Chem.* 34, 51—55). Eine der (*Diese Berichte* XIX, Ref. 343) beschriebenen Formose sehr ähnliche Zuckerart entsteht ohne Calciumhydroxyd in wässriger Lösung, wenn man 0.5 pCt. Formaldehydlösung 12—15 Stunden mit so viel granulirten Zinn kocht, dass die Flüssigkeit kaum über das Metall hervorragt. Die Pseudoformose unterscheidet sich von der Formose durch eine sehr rasche Abscheidung der Phenylhydrazinverbindung, gelbrothe Resorcineaction, gelbbraune Diphenylaminreaction und grösseres Reductionsvermögen der Fehling'schen Lösung, welches fast demjenigen der Dextrose gleichkommt. Die Wirkung des Zinns bei der Entstehung der Pseudoformose wird als eine wahre katalytische aufgefasst, ähnlich der in den Pflanzen durch das lebende Protoplasma hervorgerufenen. Schotten.

Ueber die Einwirkung des Orthotoluidins auf Hydrochinon und Resorcin von M. Philip (*Journ. pr. Chem.* 34, 57—73). *p*-Oxyphenyl-*o*-tolylamin, $C_6H_4 \cdot OH \cdot NHC_7H_7$, bildet sich mit 40 pCt. Ausbeute, wenn man Hydrochinon, *o*-Toluidin und Chlorealcium zu gleichen Gewichtstheilen 10 Stunden auf 240—250° erhitzt, im Wasserstoffstrom fractionirt und das bei 360—370° überdestillirte Product durch Benzolpetroläther reinigt. Es krystallisirt daraus in Blättchen, aus verdünntem Alkohol in Nadeln, die bei 90° schmelzen und im Wasser-

stoffstrom bei 366–368° unzersetzt destilliren: leicht löslich in Alkalien, wenig in Säuren; das Chlorhydrat zerfällt an feuchter Luft; die alkalischen Lösungen zersetzen sich mit der Zeit und leicht beim Erwärmen. Die Dimethylverbindung ist ein gegen 336° siedendes Oel; die Formylbase krystallisirt und schmilzt bei 136.5°; die Diacetylverbindung bei 106°; die Dibenzoylverbindung bei 171°. Concentrirte Salzsäure spaltet die Oxybase bei 240° in Hydrochinon und *o*-Toluidin. Bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom entsteht Acridin und Hydroacridin. — Di-*o*-tolyl-*p*-phenylendiamin, durch Erhitzen von Hydrochinon mit dem doppelten Gewicht *o*-Toluidin und Chlorcalcium 11 Stunden auf 290° dargestellt, durch gesondertes Auffangen des oberhalb 370° destillirenden Antheils und Umkrystallisiren aus Eisessig von der Oxybase befreit, bildet weisse, glänzende Blättchen, Schmp. 135°, Sdp. 420°. In verdünnten Säuren ist die Base fast unlöslich; die concentrirte, schwefelsaure Lösung wird durch eine Spur Salpetersäure violett, dann roth und auf Zusatz von Wasser farblos. Die Base ist zweisäurig, das Chlorhydrat zerfällt schon an feuchter Luft; die Dimethylbase ist ein bei 385–390° siedendes Oel; die Diformylbase schmilzt bei 165°; die Diacetylbase bei 186–189°; die Dibenzoylbase bei 235°; die Dinitrosobase bei 140°. Die Oxybase und das Diamin entstehen auch ohne Anwendung von Chlorcalcium, aber in weit geringerer Menge. — *m*-Oxyphenyl-*o*-tolylamin, aus Resorcin, *o*-Toluidin und Chlorcalcium bei 280° dargestellt und mittelst der bei 169° schmelzenden Formylverbindung gereinigt, ist ein bei 370–375° siedendes, bräunliches Oel, welches bei der Destillation über Zinkstaub ebenfalls Acridin und Hydroacridin liefert. Das Di-*o*-tolyl-*m*-phenylendiamin rein darzustellen ist nicht gelungen. Schotten.

Ueber die Synthese und Constitution der beiden *p*-Propylbenzoësäuren von Richard Meyer (*Journ. pr. Chem.* 34, 91–104). Die aus Cumol, welches seinerseits durch Destillation von Cuminsäure mit Kalk bereitet war, durch Ueberführen in *p*-Bromcumol und Behandlung mit Natrium und Kohlensäure dargestellte Cuminsäure gleicht in jeder anderen Beziehung der natürlichen Cuminsäure, schmilzt aber bei 110°. Die nach derselben Methode aus synthetisch hergestelltem Cumol gewonnene Cuminsäure schmilzt, wie die natürliche, bei 117°. Die Synthese des Cumols geschah nach der Methode von Gustavson (*Diese Berichte* XI, 1251) durch die Einwirkung von Isopropylbromid und Aluminiumbromid auf Benzol. — Normales *p*-Brompropylbenzol, durch Bromiren von normalem Propylbenzol hergestellt, ist eine dem *p*-Bromcumol sehr ähnliche, bei 220° corr. siedende Flüssigkeit. Bei der Bromirung entsteht nur eine kleine Menge der isomeren Orthoverbindung. Die aus *p*-Brompropylbenzol,

Natrium und Kohlensäure dargestellte *p*-Propylbenzoësäure schmilzt bei 140°. Sie liefert bei der Oxydation mit Permanganat Terephtalsäure und eine in Wasser leicht lösliche, nicht näher untersuchte Säure, jedenfalls keine Oxypropylbenzoësäure, welche neben etwas Terephtalsäure das Hauptproduct der Oxydation der Cuminsäure ist (vergl. auch *Diese Berichte* XV, 496, 698, 1903). Bei der Behandlung von *p*-Bromnormalpropylbenzol mit Natriumamalgam und Chlorkohlensäureester oder mit Natriumamalgam allein bildet sich als Hauptproduct Propylbenzolquecksilber, $(C_9H_{11})_2Hg$, welches aus Alkohol in langen, weissen Nadeln, Schmp. 109–110°, krystallisirt.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Chlor und Brom auf organische Bromide und Jodide von Richard Meyer (*Journ. pr. Chem.* 34, 104–109). *i*-Propylbromid erhält man mit fast 80 pCt. Ausbeute, wenn man 1.5 Aequivalente Brom zu kalt gehaltenem *i*-Propyljodid tropfen lässt und das abgeschiedene Jod mit verdünnter Natronlauge wegwäscht. Bei der Einwirkung von Chlor auf *i*-Propyljodid bildet sich eine gewisse Menge *i*-Propylchlorid, daneben aber auch höher siedende Substitutionsproducte. Auf *i*-Propylbromid wirkt Chlor bei gewöhnlicher Temperatur merkwürdiger Weise gar nicht ein. Vergl. auch Bourgoïn, *Bull. Soc. Chim.* 23, 4; Lescoeur, *Bull.* 29, 483; Thomsen, *Thermochem. Unters.*

Schotten.

Ueber *o-p*-Dinitrobenzolsulfosäure und ihre Derivate von C. Willgerodt und P. Mohr (*Journ. pr. Chem.* 34, 113–124). Die Säure wird durch Kochen von α -Dinitrophenyldisulfid mit rauchender Salpetersäure und Abdampfen der überschüssigen Salpetersäure gewonnen. Im Vacuum über Schwefelsäure erstarrt sie zu grossen, hellgelben, durchsichtigen Prismen mit 3 Molekülen Krystallwasser. Die wasserfreie Säure ist schwer löslich in Aether und kaltem Eisessig, unlöslich in Benzol und Petroleumäther. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich; das Natriumsalz enthält 1 Molekül Wasser. In Wasser löslich sind auch die Salze der schweren Metalle. Das Baryumsalz enthält 1, das Calciumsalz 2, das Zinksalz 6, das Bleisalz 3 Moleküle Wasser. Das Krystallwasser geht erst bei 160–200° vollständig weg. Das Chlorid schmilzt bei 102°, das Amid bei 154°. Von überschüssigem Alkali wird die Säure schon in der Kälte in α -Dinitrophenol verwandelt; von siedendem Anilin in Dinitrophenylanilin und einen zweiten, nicht untersuchten Körper; von alkoholischem Ammoniak bei 180° in Dinitroanilin; von wässriger Lösung von Kaliumsulfhydrat in Dinitrophenylmercaptan.

Schotten.

Einführung von Amid mittels Natriumamid. Zur Verwendung des Phosphorsäureanhydrids. Ueber ein Vorkommen des Acridins von J. Walter (*Journ. pr. Chem.* 34, 132–135). Wird

Bromäthyl oder Brombenzol mit Hilfe eines Wasserstoffstroms über zum Schmelzen erhitztes Natriumamid geleitet, so bilden sich durch die Carbylaminreaction eben nachweisbare Mengen von primären Aminen. — Es wird empfohlen, das Phosphorsäureanhydrid in zusammengepresster Form anzuwenden, die man in der Weise herstellt, dass man über den Hals des Aufbewahrungsglases eine Kautschukkappe zieht, durch deren mittlere Oeffnung ein Pistill oder ein unten verbreiteter Glasstab eingeführt ist, und mit diesem Pistill das Anhydrid so lange zusammendrückt, bis es einen festen Kuchen bildet. Aus dem Kuchen sticht man kleine Stückchen mittelst einer Metallröhre (Korkbohrer) heraus. — Acridin findet sich in den letzten Fractionen des destillirten Rohdiphenylamins und entsteht bei der Fabrikation des Diphenylamins wahrscheinlich nach dem von Gräbe (*Diese Berichte* XVII, 1370) aufgefundenen Process aus *o*-Tolylphenylamin, indem wohl auch das reinste Anilin des Handels geringe Mengen von Toluidinen enthält, von denen die Orthoverbindung zur Bildung von Phenyltolylamin und weiter von Acridin dient. Schotten.

Ueber das Radical-Cyanur und seine Verbindungen mit Halogenen von P. Klason (*Journ. pr. Chem.* 84, 152 — 160). Die Substanz, welche man nach Gautier (*Ann. Chem.* 141, 122) durch Einleiten von Chlor in ätherische Blausäurelösung gewinnt, ist kein reines Cyanurchlorid, sondern enthält auch eine Verbindung von Cyanwasserstoff und Chlorwasserstoff zu gleichen Molekülen, Gautier's »Chlorhydrate der Formonitrile«, und ferner, wie es scheint, eine ölige Verbindung von Cyanchlorid und Chlorwasserstoff. 50—130 g Cyanurchlorid erhält man ohne grosse Mühe, wenn man trockenes Chlor in eine stark abgekühlte Lösung von 85 g wasserfreier Blausäure, herrührend aus 500 g Blutlaugensalz, in 325 g Chloroform einleitet, und zwar auch noch einige Zeit, nachdem die Flüssigkeit gelb geworden ist, dann 12 Stunden stehen lässt, am Rückflusskühler kocht, warm von ca. 50 g Cyanwasserstoff-Chlorwasserstoff in eine Retorte abgiesst und Chloroform und Cyanurchlorid durch Destillation von einander trennt. Polymerisirend scheint, wie auch Ponomarew, *diese Berichte* XVIII, 3261, glaubt, bei dem Process vorzugsweise das freie Chlor zu wirken. Mit Wasser setzt sich Cyanurchlorid um ohne die Bildung von Cyanuroxychlorid. Auch entsteht dabei nicht Kohlensäure und Ammoniak, entgegen den Erfahrungen von Naumann und Voigt, *diese Berichte* III, 523, welche unreines Cyanurchlorid verarbeitet haben müssen. Von Alkoholen und Phenol wird Cyanurchlorid in überwiegender Menge in Cyanursäure verwandelt, in geringer Menge entsteht Chlorwasserstoff und Cyanursäureester. Concentrirte Salpeter- und Schwefelsäure verwandeln das Chlorid schon in der Kälte in Cyanursäure. In reinem Aether und Eisessig löst es sich ohne Zersetzung;

das beste Lösungsmittel scheint aber Chloroform zu sein. -- Cyanurjodid ist noch nicht durch Polymerisation von Cyanjodid erhalten worden, man stellt es dar durch Schütteln von Cyanurechlorid mit etwas mehr als der berechneten Menge 57 pCt. Jodwasserstoffsäure in der Kälte, Abgiessen der Säure und Pulvern des Productes mit etwas neuer Jodwasserstoffsäure. Es bildet so ein dunkles, glanzloses Pulver, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, das noch etwa 3 pCt. Chlor enthält. Von Wasser wird es erst bei 125° in Cyanursäure verwandelt. Bei 200° zerfällt es langsam, bei 360° leicht in Paracyan und freies Jod, namentlich, wenn die Joddämpfe durch einen Kohlen säurestrom weggeführt werden. Dem Paracyan oder Cyanur giebt der Verfasser die Formel $(CN)_3 \cdot (CN)_3$. Beim Erhitzen des chlorhaltigen Cyanurjodids entsteht ausser Cyanur ein weisses Sublimat von Monochlorcyanurjodid, $(CN)_3ClJ_2$, welches bei der Sublimation zum Theil in Jod und ein braunes Pulver, vielleicht $(CN)_3Cl = (CN)_3Cl$ zerfällt.

Schotten.

Ueber β -Naphthoacridin, vorläufige Mittheilung von J. H. Reed (*Journ. pr. Chem.* 34, 160). Unter den Producten der Einwirkung von Methylal und Aceton auf β -Naphthylamin in Gegenwart von Salzsäure findet sich ausser sehr geringen Mengen des erwarteten Methylnaphthochinolins und einer reichlicher entstandenen, schön krystallisirenden Base $C_{24}H_{20}N_2$ das bislang unbekanntes β -Naphthoacridin, $C_{10}H_6 \cdot NCH \cdot C_{10}H_6$. Dasselbe scheidet sich aus Aceton in langen, strohgelben, bei 216° schmelzenden Nadeln ab.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Aldehyden und Ammoniak auf Benzil von F. Japp und P. Wynne (*Chem. Soc.* 1886, I, 462—472). Methylphenylglyoxalin, $C_{16}H_{14}N_2$, bildet sich aus Benzil, Acetaldehyd und 2 Moleküle Ammoniak unter Abspaltung von 3 Molekülen Wasser, wenn eine 40° warme, alkoholische Lösung von 2 Theilen Benzil und 1 Theil Acetaldehyd mit Ammoniak gesättigt wird. Durch Wasser abgeschieden, in heisser, verdünnter Salzsäure gelöst, durch Ammoniak gefällt wird die Base aus Benzol und aus Alkohol amkrystallisirt. Aus letzterem krystallisirt sie im orthorhombischen System. Sie löst sich ferner in Aether, nicht in Wasser; schmilzt bei 235°. Sie ist einsäurig; das Platinsalz enthält 2 Moleküle Wasser. Isobutyldiphenylglyoxalin, $C_{19}H_{20}N_2$, auf demselben Wege aus Isovaleraldehyd dargestellt, schmilzt bei 223°. — Wird eine alkoholische Lösung von Benzil und Zimmtaldehyd mit Ammoniak behandelt, so scheidet sich das in Alkohol unlösliche Dibenzoyldicinnylendiamin, $(C_6H_5 \cdot C_3H_3 \cdot NH \cdot C_7H_5O)_2$, aus; die Reaction verläuft also wie beim Salicylaldehyd (*diese Berichte* XVIII, 179a; *Chem. Soc.* 1884, 672). Durch Lösen in Phenol und Fällen mit Alkohol gereinigt bildet

es mikroskopische Prismen, Schmelzpunkt 264°. Von alkoholischer Kalilauge wird es bei 150° in Benzoëssäure und Benzenyldicinnylendiamin, $C_{25}H_{22}N_2$, Schmelzpunkt 207°, gespalten, eine einsäurige Anhydrobase, deren Chlorhydrat in Wasser schwer löslich, deren Platinsalz mit 2 Molekülen Wasser krystallisirt. Aus dem alkoholisch-ammoniakalischen Filtrat des vorher beschriebenen Körpers setzt sich bei längerem Stehen Cinnimabenzil, $C_{37}H_{30}N_2O_3$, ab, welches, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 188° schmilzt, von alkoholischer Kalilauge in der Kälte in Benzoëssäure und das in Alkohol unlösliche, bei 253° schmelzende Cinnidimabenzil, $C_{30}H_{26}N_2O_2$, zerlegt wird und von kochender verdünnter Schwefelsäure in Benzilimid, Zimmtaldehyd, Benzoëssäure und Ammoniak. Von concentrirter Schwefelsäure wird Cinnimabenzil analog dem Imabenzil gespalten. Schotten.

Ueber Imabenzil von F. Japp und P. Wynne (*Chem. Soc.* 1886, I, 473—478). Imabenzil scheidet sich in kleinen, orthorhombischen Prismen aus, wenn eine verdünnte, alkoholische Lösung von Benzil bei 40° mit Ammoniak gesättigt und einige Zeit stehen gelassen wird. Benzilimid und Benzilam bleiben in der Mutterlauge. Imabenzil entsteht aus 3 Molekülen Benzil und 2 Molekülen Ammoniak neben Benzoëssäure und Wasser; es hat die Zusammensetzung $C_{35}H_{28}N_2O_3$ (vergl. diese Berichte XVI, 2636), schmilzt bei 194°, lässt sich bei vorsichtiger Behandlung aus Alkohol umkrystallisiren. Kalte concentrirte Schwefelsäure zerlegt es in Benzilam, Benzaldehyd, Benzoëssäure und Ammoniak; kochende verdünnte (1:2) Schwefelsäure und kochender Eisessig in Benzilimid, Benzil und Ammoniak (vergl. auch Henius, *Ann. Chem.* 228, 339). Schotten.

Ueber die Einwirkung von Phosphorsulfid auf Benzophenon von F. Japp und J. Raschen (*Chem. Soc.* 1886, I, 478—481). Bei 100° wirkt Phosphorsulfid auf Benzophenon unter Bildung des schon von Engler durch Einwirkung von Phosphorsulfid auf Benzhydrol und von Alkalihydrosulfid auf Diphenyldichlormethan erhaltenen, bei 152° schmelzenden Körpers $C_{26}H_{22}S_2$. Bei 140—150° entsteht der in Alkohol unlösliche, in Benzol schwer lösliche und aus letzterem in mikroskopischen Plättchen krystallisirende, bei 226—227° schmelzende Körper $C_{26}H_{20}P_2S_5$, wahrscheinlich $[(C_6H_5)_2C \cdot S_2 \cdot P]_2S$. Bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig liefert er wieder Benzophenon. Beim Schmelzen wird er, wie jener bei 200°, tief blau. Schotten.

Derivate des Taurins von W. James (*Chem. Soc.* 1886, I, 486 bis 492). Das in diesen Berichten beschriebene Trimethyltaurin ist analog dem Betain zusammengesetzt, denn beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Trimethylamin und Isäthionsäure und beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure liefert es kein Jodmethyl. Mit Cyan-

amid vereinigt sich Trimethyltaurin nicht. — Aethansulfonimid, $C_2H_4 \cdot NH \cdot SO_2$, fällt zusammen mit Salmiak, wenn eine ätherische Lösung von β -Chloräthylsulfonchlorid mit Ammoniakgas gesättigt wird. Durch Eindampfen mit Silberoxyd von Chlor und Ammoniak befreit gleicht es im Aussehen dem Gummi arabicum, schmilzt bei $45 - 50^\circ$ und wird bei 100° beweglich; es hat bitteren Geschmack, ist leicht löslich in heissem Wasser, wenig in kaltem, nicht in Alkohol und in Aether. Mit Salzsäure und mit Platinchlorid bildet es keine Salze. Von Wasser oder Salzsäure wird es bei 150° nicht in Taurin verwandelt. Eine wässrige Lösung von Aethansulfonimid löst Quecksilberoxyd unter Bildung des weissen, amorphen $(C_2H_4 \cdot N \cdot SO_2)_2Hg$. Als ein Derivat des Aethylsulfonimids ist Leymann's Anhydrophenyltaurin (*diese Berichte* XVIII, 869) zu betrachten. Schotten.

Einige Ammoniumverbindungen und andere Derivate von α -1'-Hydroxychinolin von C. A. Kohn (*Chem. Soc.* 1886, I, 500 bis 509). Hydroxyhydromethylechinolin-Aethyljodid geht bei der Destillation mit dem doppelten Gewicht gepulverten Aetzkalis in Methoxyhydromethylechinolin über, welches sich auch aus dem Natriumsalz des Methylkairins und Jodmethyl darstellen lässt. Es bildet mit Salzsäure, Platinchlorid und Schwefelsäure krystallisirte Salze; kocht bei $256 - 258^\circ$ corr.; von Natriumnitrit in saurer Lösung wird es carminroth gefärbt, aus welcher Lösung sich später ein gelber Niederschlag abscheidet. Eisenchlorid färbt die verdünnte schwefelsaure Lösung rosenroth. Es verbindet sich mit Jodmethyl zu Methoxyhydromethylechinolin-Methyljodid, $C_{11}H_{15}NO \cdot CH_3J$, Schmelzpunkt 175° , welches über Kali unzersetzt destillirt, während das daraus mittels Silberoxyds hergestellte Hydroxyd bei der Destillation in Methoxyhydromethylechinolin und Methylalkohol zerfällt. — Hydroxyhydroäthylechinolin-Aethyljodid liefert bei der Destillation mit Kali Aethoxyhydroäthylechinolin (*diese Berichte* XVII, 755), welches sich wieder mit Jodäthyl zu einem krystallinischen Jodid vereinigt. Das Hydroxyd zerfällt bei der Destillation in Aethylen, Wasser und Aethylkairin. Dinitroäthoxyhydroäthylechinolin (Dinitroäthylkairin) schmilzt bei $76 - 77^\circ$. — Hydroxyhydroäthylechinolin, aus Hydroxyhydrochinolin und Aethylenbromid dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in Prismen, Schmelzpunkt 233° . — Acetylkairin, aus Kairin, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid dargestellt, krystallisirt aus Aether in dicken, bei $63 - 64^\circ$ schmelzenden Prismen. Schotten.

Ueber einige aus der β -Sulfophtalsäure dargestellte Verbindungen von C. Gräbe und A. Rée (*Chem. Soc.* 1886, I, 522—532). Die Mittheilung betrifft die β -Hydroxyphtalsäure, β -Chlorphtal-

säure, das *m*-Chloranthrachinon und die Trimellithsäure. Vergl. auch Rée: Zur Constitution der Monochlorphtalsäuren (*diese Berichte* XVIII, 3359). Schotten.

Ueber eine Methode der Bestimmung der Constitution von Azo-, Diazo- und analogen Verbindungen von R. Meldola und F. W. Streatfield (*Chem. Soc.* 1886, I, 624—631). Die Bestimmung beruht auf dem Verhalten der alkylirten Verbindungen bei der Reduction. *p*-Dinitrodiazoamidobenzol, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, wurde durch Behandlung von *p*-Nitroanilin mit Salzsäure und Natriumnitrit dargestellt; es krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, Schmelzpunkt 223°. Es löst sich leicht in alkoholischer Alkalilauge unter Bildung gut krystallisirbarer Salze. Bei der Reduction mit Zink und Essigsäure oder mit Zinn und Salzsäure liefert es nur *p*-Phenyldiamin. Beim Erhitzen mit starker Salzsäure durch mehrere Stunden auf 100° zerfällt es, ohne Nitrophenol zu bilden, in Stickstoff, *p*-Nitroanilin und *p*-Nitrochlorbenzol. Das in Alkohol schwer lösliche, bei 191—192° schmelzende *p*-Dinitrodiazoäthylamidobenzol zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Stickstoff, *p*-Nitroäthylanilin und *p*-Nitrochlorbenzol. — Die Nitrosoverbindung des *p*-Nitroäthylanilins krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, Schmelzpunkt 119.5°. Vergl. die isomere Metaverbindung, *diese Berichte* XIX, 546. Schotten.

Ueber Phenylsulfonsäureanhydrid von J. Abraham (*Chem. Soc.* 1886, I, 692—693). Das durch zwanzigstündiges Erhitzen von Phenylsulfonchlorid mit einem kleinen Ueberschuss von phenylsulfonsaurem Silber auf 160—180° und Extraction des Reactionsproductes mit Chloroform dargestellte Anhydrid $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{O}$ bildet farblose, zerfliessliche Prismen, Schmelzpunkt 54°, nur zum kleinen Theil unzersetzt destillirbar. Mit Aether verbindet es sich zu Aethylphenylsulfonat. Vergl. Hübner. *Ann. Chem.* 228, 238. Schotten.

Ueber die Arabonsäure und die aus Lichenin entstehende Zuckerart von R. W. Bauer (*Journ. pr. Chem.* 34, 46—50). Die zur Darstellung der Arabonsäure (*diese Berichte* XVIII, Ref. 114) dienende Arabinose war durch vierstündiges Erhitzen von lufttrockenem Kirschgummi mit 1.5 bis 2 Theilen 3.75 pCt. Schwefelsäure auf 100°, Neutralisiren mit Calcium- und Baryumcarbonat, Eindampfen und Extrahiren mit Alkohol dargestellt worden. Von alkoholischer Mutterlauge auf Thonplatten befreit und zwei Mal aus Wasser umkrystallisirt zeigte sie in 10 pCt. Lösung die Drehung $(\alpha) D = +104.2^\circ$. Von dieser Arabinose wurden 10 Theile mit 55 Theilen Wasser und 20 Theilen Brom 36 Stunden unter Umschütteln in Berührung gelassen, überschüssiges Brom durch Erwärmen entfernt und die Arabonsäure durch Bleioxydhydrat zunächst in das lösliche Bleisalz verwandelt. Durch

die Löslichkeitsverhältnisse des Cadmiumsalzes unterscheidet sich die Arabonsäure bestimmt von der Gluconsäure. Das Calciumsalz, $(C_6H_9O_6)_2Ca + 6aq$, krystallisirt beim Ueberschichten der wässrigen Lösung mit Alkohol. Die spezifische Drehung der Arabonsäure ist $= - 67.37^\circ$, der Schmelzpunkt 89° . — Durch Inversion von Lichenin aus isländischem Moos mit verdünnter Schwefelsäure wurde die Zugehörigkeit desselben zu der Dextrose liefernden Gruppe bestimmt nachgewiesen.

Schotten.

Ueber die in käuflichem Lupulin vorkommenden flüchtigen Fettsäuren von J. Ossipow (*Journ. pr. Chem.* 84, 238—240). Neben nur geringen Mengen unter 162° siedender Säure wurde eine bei $162-164^\circ$ siedende isolirt, vermuthlich Buttersäure, und eine bei $171-173^\circ$ siedende Valeriansäure.

Schotten.

Physiologische Chemie.

Ueber das Hämin von M. Nencki und N. Sieber (*Arch. f. experim. Pathol.* 20, 325—332). Vergl. *ibid.* 18, 401; *diese Berichte* XVII, 2270; XVIII, 392. Verfasser empfehlen die Darstellung von Hämin aus Blut mittelst salzsauren Amylalkohols trotz des sich dabei aus letzterem bildenden rothen Farbstoffs (Hoppe-Seyler, *diese Berichte* XVIII, 601), da derselbe nur in geringer Menge auftritt und durch Amyl- und Aethylalkohol, sowie durch Aether leicht ausgewaschen werden kann. Uebrigens genügt es, 20 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.12) auf 400 g Blutpulver und 1600 ccm Amylalkohol zu nehmen. — Verfasser analysirten die durch einstündiges Kochen von Hämin mit Essigsäureanhydrid (l. c.) erhaltenen Krystalle, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure amorph erschienen. Dieselben enthielten: Kohlenstoff 62.92, Wasserstoff 5.17, Chlor 5.59, Stickstoff 7.8, Eisen 8.35 und 8.62 pCt. Ein monoacetylirtes Hämin, $C_{32}H_{30}(C_2H_3O)ClN_4FeO_3$, würde verlangen: Kohlenstoff 62.54, Wasserstoff 5.21, Chlor 5.43, Stickstoff und Eisen 8.85 pCt. Aus Hämatin wurde in gleicher Weise ein amorphes Product gewonnen, welches Kohlenstoff 62.61, Wasserstoff 5.18, Stickstoff 6.72, Eisen 8.37 pCt. enthielt. Den niedrigen Stickstoffgehalt erklären Verfasser durch Abspaltung von Ammoniak. Verfasser bestätigen die Angabe Hoppe-Seyler's, dass bei der Bildung von Hämatopor-

phyrin aus Hämin durch concentrirte Schwefelsäure kein Sauerstoff aufgenommen wird. Für Hämatoporphyrin nehmen sie neuerdings die Formel $C_{32}H_{34}N_4O_5$ an; ein Körper von dieser Formel könnte aus $C_{32}H_{32}N_4FeO_4$ (dem Hämatin der Verfasser) unter Abspaltung von Eisen und Aufnahme von Wasser entstehen. Verfasser vermuthen, dass sich zunächst $C_{32}H_{34}N_4O_4$ bildet und dass erst beim Auflösen in Alkalien Sauerstoff aufgenommen wird. Die Bildung von Hämatoporphyrin aus Hoppe-Seyler's Hämochromogen durch verdünnte Säuren konnten Verfasser nicht constatiren¹⁾. Wird Hämatoporphyrin in 0.5 pCt. Natronlauge gelöst, auf dem Wasserbad erwärmt und mit kleinen Portionen Natriumamalgam behandelt, nach zwei Tagen die Lösung filtrirt und mit Salzsäure gefällt, so wird ein braunrothes, in Alkohol leicht lösliches, durch Wasser fällbares Reductionsproduct erhalten, welches Kohlenstoff 67.65, Wasserstoff 6.52, Stickstoff 8.68 pCt. enthält. Seine Lösung zeigt drei Absorptionsstreifen, ähnlich denen des zuerst von Hoppe-Seyler erhaltenen, von Verfassern als Hexahydrohämatoporphyrin bezeichneten Körpers.

Herter.

Ueber das Parahämoglobin von M. Nencki (*Arch. f. experim. Pathol.* 20, 332—346). Das zuerst von Reichert gesehene, neuerdings von Struve²⁾ untersuchte, von Nencki und Sieber (*diese Berichte* XVIII, 393) Parahämoglobin benannte und analysirte, durch Alkohol aus Oxyhämoglobin erhältliche Coagulationsproduct besitzt nach Nencki Doppelbrechung³⁾, welche es durch Quellung in Wasser verliert, beim Trocknen aber wieder annimmt. Es lässt sich nach Verfasser umkrystallisiren; die durch Schütteln mit absolutem,

¹⁾ Nach Hoppe-Seyler wird Hämatoporphyrin erhalten, wenn die von ihm gegebenen Vorschriften genau befolgt werden.

²⁾ *Mem. de l'ac. imp. des Scienc. de St. Petersbourg* VII. Sér., T. 32, 1884; *diese Berichte* XVII, 360. Nach Struve soll man den Parahämoglobinkrystallen durch ammoniakalischen Spiritus, Eisessig, concentrirte Schwefelsäure, Chlorwasser den Farbstoff entziehen können, ohne dass sie ihre Form verlieren. Dass durch Thierkohle entfärbtes, verdünntes Blut farblose Krystalle von »Hämoglobin« liefert, konnte Verfasser nicht bestätigen. Das Filtrat enthielt Methämoglobin; bei Filtration durch viel Kohle wurden alle Albuminstoffe bis auf Spuren zurückgehalten (vergl. Krysinski, Ueber Suspension und Lösung. *Sitzber. d. Jenaischen Ges. f. Med. u. Naturwissensch.* 1884).

³⁾ Hoppe-Seyler fand keine Doppelbrechung; er sieht in diesen Krystallen Pseudomorphosen der Oxyhämoglobinkrystalle, in denen die Zersetzung in Eiweiss und Hämatin bereits eingetreten ist, denn Fäulniss bei Abwesenheit von Sauerstoff liefert Hämochromogen und nicht Hämoglobin.

bei 0° mit trockenem Ammoniak unter Luftabschluss hergestellte Lösung scheidet beim Verdunsten im Uhrglas kurze, vierseitige Prismen ab, die an der Luft in Eiweiss und Hämatin zerfallen. Auch Zutritt von Wasser bewirkt diese Zersetzung. Beim Auflösen von Parahämoglobin in wässerigen Alkalien wird Sauerstoff absorbiert. In Wasser suspendirt zeigt das Parahämoglobin die beiden Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobin, nur etwas verwaschen; die obige schön rothe Lösung in ammoniakalischem Alkohol zeigt zunächst nur einen Streifen, mitten zwischen D und E, bei wochenlangem Stehen in verschlossener Flasche tritt bläuliche Färbung ein, und es sind nun zwei Streifen zu sehen, ähnlich denen des Oxyhämoglobin, doch gegen das Violett verschoben. (Aehnliches beobachtete Hoppe-Seyler an Lösungen von Blutfarbstoff in verdünnter Natronlauge¹⁾. Aus Kohlenoxydhämoglobin und Methämoglobin liess sich durch Alkohol ein ähnliches Coagulationsproduct nicht erhalten; diese Verbindungen halten sich in Alkohol oder Aether wochenlang unverändert, in Wasser und an der Luft werden sie schnell amorph. — Zur Begründung der Auffassung der physiologischen Oxydation, welche dieselben aus der Activirung des Sauerstoffes durch Aldehydgruppen (im Protoplasma) erklärt (vergl. *diese Berichte* XV, 2747), erinnert Verfasser an die nach Radenowitsch (*ibid.* VI, 1208) bei Oxydation von Benzaldehyd an der Luft erfolgende Bildung von Wasserstoffsperoxyd, an einschlägige Untersuchungen von Radziszewski²⁾, von Ehrlich³⁾ etc. Nencki hat Aldehyde auf ihr Verhalten gegen Guajakinctur als Reagens auf atomistischen Sauerstoff geprüft. Wirkungslos waren Aethyl-, Valer-, Salicyl-, Paroxybenzaldehyd und Furfurol. Zimmtaldehyd gab schwache, Benzaldehyd starke Blaufärbung. Nencki führt auch die Wirkung der Enzyme auf in ihrem Molekül enthaltene Aldehydgruppen zurück; er nimmt die Bildung unbeständiger ätherartiger Verbindungen, z. B. zwischen Diastase und Stärke, an, welche dann durch Wasser wieder in das Enzym und ein einfacher zusammengesetztes Kohlehydrat zerfallen.

Herter.

Ueber Blutfarbstoffe und ihre Zersetzungsproducte von F. Hoppe-Seyler (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 10, 331—335). Verfasser kritisirt die vorstehenden Abhandlungen. Er macht ferner auf die Rosa- bis Purpurfärbung aufmerksam, welche sich häufig in den unteren Schichten in Spiritus aufbewahrter anatomischer Präparate zeigt und welche auf der Bildung von Hämochromogen durch Fäulniss des Hämoglobin beruht.

Herter.

¹⁾ *Med.-chem. Untersuchungen.* Berlin 1866—1871, p. 543.

²⁾ *Ann. Chem. Pharm.* 203, 305.

³⁾ Ehrlich, *Das Sauerstoffbedürfniss des Organismus.* Berlin 1885.

Ueber die Farbstoffe der melanotischen Sarkome von J. Berdez und M. Nencki (*Arch. f. experim. Pathol.* 20, 346—361). Die Leber und Milz eines an multiplen melanotischen Sarkomgeschwülsten gestorbenen Menschen wurden zerkleinert, mit 93 procentigem Alkohol und mit Aether ausgewaschen und dann mit 1 procentigem Kalihydrat extrahirt. Aus dem braunrothen Extract wurde das Pigment durch Neutralisation mit Salzsäure in Flocken ausgefällt, bei 110° getrocknet, um das mitgefällte Eiweiss möglichst unlöslich zu machen, und wieder in Kalihydrat aufgenommen, zu weiterer Reinigung das wieder ausgefällte Pigment mit 20 Theilen Salzsäure 10 pCt. 1—2 Stunden erhitzt, der ungelöste Rückstand abfiltrirt, mit Wasser und Alkohol-Aether gewaschen. So wurde ein Pigment erhalten, welches Verfasser als Phymatorhusin bezeichnen und dessen Menge im Körper des Patienten sie auf ca. 500 g schätzen. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Säuren (auch etwas in saurem Harn), kaum in kalter, concentrirter Schwefelsäure; von Salpetersäure wird es gelb gefärbt. Es löst sich leicht in freien Alkalien (auch in Ammoniak) und in Alkalicarbonat; die alkalische Lösung wird von Chlor sofort entfärbt. Beim Erhitzen giebt es saure und nach Pyrrol (nicht nach verbrauntem Horn) riechende Dämpfe. Als Hippomelanin bezeichnen Verfasser den in melanotischen Sarkomen vom Pferd in Form kleiner Körnchen enthaltenen schwarzen Farbstoff. Er wurde in ähnlicher Weise wie das Phymatorhusin gewonnen; bei der Schwerlöslichkeit desselben wurde aber die durch Erwärmen mit der Kalilauge erhaltene Lösung oder die darin suspendirten kleinen Körnchen wie oben weiter behandelt. Auch in verdünnten Säuren löst sich das Hippomelanin schwer, concentrirte Schwefelsäure zersetzt es auch in der Wärme nicht und lässt es auf Wasserzusatz zunächst unverändert wieder fallen. Chlor entfärbt langsam; concentrirte Salpetersäure oxydirt es verhältnissmässig leicht. Beim Erhitzen verhält es sich wie Phymatorhusin. Wie die folgenden Analysen zeigen, zeichnen sich beide Farbstoffe, besonders aber der letztere durch hohen Schwefelgehalt aus, weshalb Verfasser eine genetische Beziehung zu den Eiweissstoffen, nicht aber zum Blutfarbstoff annehmen. Bemerkenswerth ist ferner der niedrige Wasserstoff- und Stickstoffgehalt.

Phymatorhusin.

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Schwefel
1.	53.58 pCt.	4.22 pCt.	10.59 pCt.	10.13 pCt.
2.	53.90 "	4.21 "	— "	10.01 "
3.	53.28 "	3.87 "	10.06 "	— "
4.	53.10 "	3.82 "	11.01 "	— "

Hippomelanin.

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Schwefel
1.	53.67 pCt.	3.84 pCt.	— pCt.	2.87 pCt.
2.	53.52 »	3.92 »	10.48 »	2.78 »
3.	55.60 »	3.74 »	10.87 »	— »
4.	55.62 »	3.90 »	— »	2.81 »

Die Analysen 1 und 2 des Phymatorhusin betreffen Präparate, welche in obiger Weise dargestellt sind, 3 und 4 solche, welche aus der heissen salzsauren Lösung beim Abkühlen oder beim Eindampfen ausfielen, zunächst in Wasser leicht löslich waren, nach dem Trocknen bei 110° aber unlöslich wurden. — Hippomelanin 1 und 2 war in Kalilauge gelöst, 3 und 4 nicht. — Durch Schmelzen mit Kalihydrat wurden aus Phymatorhusin erhalten: Ammoniak, Skatol, flüchtige Fettsäuren, Nitrile, Blausäure, Schwefelwasserstoff, eine flüchtige, organische, schwefelhaltige Säure und ein phenolartiger, harziger Körper, der sich mit Eisenchlorid blauschwarz färbte. Hippomelanin lieferte Ameisensäure, Blausäure, wahrscheinlich neben höheren Nitrilen, Bernsteinsäure und ein schwarzes Umwandlungsproduct, welches Verfasser als Hippomelaninsäure bezeichnen, leicht löslich in verdünnten Alkalien, durch Säuren flockig fällbar. Herter.

Ueber die Pigmente der Chorioidea und der Haare von N. Sieber (*Arch. f. experim. Pathol.* 20, 362—367). Das schwarze Pigment der Chorioidea enthält nach Scherer¹⁾ Kohlenstoff 57.9 bis 58.6, Wasserstoff 5.8 und Stickstoff 13.76 pCt.; sein Präparat war aber nicht frei von Eiweiss. Verfasser kochte das mit Wasser gewaschene Pigment des Ochsenauges 2 Stunden mit Salzsäure 10 pCt. und wusch dann mit Alkohol und mit Aether. So wurde ein Pulver erhalten, sehr wenig löslich in Alkalien und concentrirten Mineralsäuren, aus der salpetersauren Lösung durch Wasser fällbar. Es enthielt Kohlenstoff 60.34 resp. 59.9 pCt., Wasserstoff 5.02 resp. 4.61 pCt., Stickstoff 10.81 pCt. (Asche 2.15 pCt.). Aus der Chorioidea des Schweins wurde ein Pigment mit 58.64 pCt. Kohlenstoff und 5.09 pCt. Wasserstoff erhalten. Die Präparate waren frei von Schwefel und Eisen. — Schwarze menschliche Haare wurden mit Alkohol und mit heissem Aether extrahirt, mit 2 pCt. Sodalösung und dann mit Wasser ausgekocht und schliesslich in 5 pCt. Kalilauge auf dem Wasserbad gelöst. Aus der filtrirten Lösung fiel auf Zusatz von Essigsäure, verunreinigt mit Schwefel und mit Albuminstoff, das Pigment, welches wiederholt in Ammoniak gelöst und durch Salzsäure gefällt, ausgewaschen und bei 110° getrocknet wurde. Das Product war leicht

¹⁾ *Ann. Chem. Pharm.* 90, 1841.

löslich in Alkalien, unlöslich in Wasser. frei von Aschenbestandtheilen und enthielt Kohlenstoff 57.19, Wasserstoff 6.97, Schwefel 2.71 pCt. Ein Gemisch schwarzer und brauner Haare lieferte ein Product mit 0.88 pCt. Asche und Kohlenstoff 56.14, Wasserstoff 7.57, Stickstoff 8.5, Schwefel 4.10 pCt.

Der Farbstoff aus einem schwarzen Rossschweif enthielt Kohlenstoff 57.6, Wasserstoff 4.2, Stickstoff 11.6, Schwefel 2.1 und Sauerstoff 24.5, stand also dem Hippomelanin (siehe *vorhergehendes Referat*) ziemlich nahe, noch näher aber der Hippomelaninsäure.

Hertter.

Ueber die Spaltung der Säureester der Fettreihe und der aromatischen Verbindungen im Organismus und durch das Pankreas von M. Nencki (*Arch. f. experim. Pathol.* 20, 367—384). Die referirten Untersuchungen wurden von Blank und Anna Panoff ausgeführt. Ein Hund von 11 kg, welcher bei Fütterung mit Fleisch nur Spuren von Hippursäure ausschied, erhielt 5 g Tribenzoicin.¹⁾ Der stark saure Harn der nächsten 24 Stunden wurde mit Kalkmilch versetzt fast zur Trockene verdunstet, der Rückstand mit Alkohol extrahirt, der Rückstand des Alkoholextracts mit etwas Wasser und nach dem Erkalten mit Salzsäure versetzt und mit einem Gemisch aus 2 Theilen Aether und 1 Theil Essigäther die Hippursäure ausgeschüttelt. Es wurden 4.102 g Hippursäure erhalten, entsprechend mehr als 60 pCt. des verfütterten Glycerid. Ein zweiter Versuch lieferte 2.9 g Hippursäure neben 0.51 g Benzoesäure. Schmiedeberg²⁾ hat übrigens gezeigt, dass nach dem Eingeben von Benzoesäureglycerid freie Benzoesäure in die Faeces übergeht. Beim Menschen wurde nach Einnahme von 5 g Tribenzoicin 97 pCt. der entsprechenden Hippursäuremenge im Harn der nächsten 15 Stunden gefunden. Das Tribenzoicin wird also im Organismus gespalten. In einem Versuche mit 250 g Rindspankreas, welches, mit 250 ccm $\frac{1}{2}$ procentiger Phenollösung zur Verhütung der Fäulniss versetzt, mit 10 g Tri-

¹⁾ Das Tribenzoicin wurde nicht in zugeschmolzenen Röhren (Berthelot, *Ann. de chim.* 91, 293, 1845) sondern in offenen Kolben dargestellt. 40 Theile Benzoesäure mit 9 Theilen des käuflichen wasserfreien Glycerin erhitzt, zeigt bei 150° lebhaftere Reaction. Nach 3 Stunden wird das Gemisch, welches 220° zeigt, erkalten lassen, mit etwas Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt; der Aetherrückstand, etwa zu gleichen Theilen aus Mono- und Dibenzoicin bestehend, wird über Schwefelsäure getrocknet und im Verhältniss 4 zu 5 mit Benzoesäure 3 Stunden erhitzt (Temp. 240°). Das Product wird in Aether gelöst, mit Sodalösung ausgeschüttelt und die ätherische Lösung abgedampft. Das Tribenzoicin wird daraus nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in weissen Nadeln und Prismen rein erhalten.

²⁾ *Grundriss der Arzneimittellehre.* p. 251.

benzoicin bei Bruttemperatur zunächst 24 Stunden und nach dem Neutralisiren mit Soda weitere 48 Stunden digerirt war, wurden ca. 60 pCt. der Benzoesäure aus dem Glycerid abgespalten vorgefunden. In einem zweiten Versuch, in welchem dem Gemisch Ochsen-galle beigemischt war, schien nach dem Ausfall der titrimetrischen Bestimmung annähernd das ganze Tribenzoicin zersetzt zu sein. — Die zwei folgenden Versuchsreihen betrafen Hammelfett, von welchem je drei Portionen mit Pankreas digerirt wurden. Nach 24 Stunden waren in den Portionen, welche einen Zusatz von 100 cem $\frac{1}{2}$ procentiger Phenollösung erhalten hatten, 20.7 resp. 20.4 pCt. des Fettes zersetzt; in den Portionen, welcher 50 cem Galle zugesetzt waren, 62.5 resp. 49.5 pCt.; demnach war in den mit Galle versetzten Portionen die Fettspaltung bedeutend gesteigert. Die dritten Portionen erhielten keinen Zusatz; hier entwickelten sich reichlich Microorganismen, trotzdem zeigten diese Portionen keinen erheblichen Unterschied von den ersten¹⁾; die Spaltung betraf 18.4 resp. 21.1 pCt. des Fettes. Die Fettspaltung durch das Pankreas ist nach Verfasser unabhängig von der Reaction. Sie findet auch in stark saurer Lösung statt und braucht mit der Verseifung nicht parallel zu gehen. Besser durch das Pankreasferment im Darmkanal könnte die Spaltung der Glyceride auch durch in den Organen enthaltene Fermente geschehen. Es wurde indessen sowohl das nach Schmiedeberg (*diese Berichte* XV, 256) aus Schweineniere dargestellte »Histozym« als auch ein nach Loew (*diese Berichte* XV, 1583) daraus dargestelltes Präparat unwirksam gegen Tribenzoicin gefunden. Auch die Spaltung von hippursäurem Natron wurde durch diese Präparate nur spurweise bewirkt, während Pankreas und käufliches Trypsin diese Spaltung in erheblichem Maasse hervorbrachten. Das aus der Niere erhältliche Enzym stammt nach Verfasser aus dem Pankreas.

Die Spaltung von Essigsäureester durch Pankreas wurde von Heritsch²⁾ wahrscheinlich gemacht. Panoff prüfte die Wirkung auf aromatische Ester (Darstellung nach *diese Berichte* XV, 1578). Der Bernstein säurephenolester $C_4H_4O_4(C_6H_5)_2$ wird im Organismus zerlegt. Der Harn eines Kaninchens, der vorher frei von Phenol war, enthielt nach Einnahme von 0.75 g des Esters reichliche Mengen davon, entsprechend 0.63 g des Ester. Pankreas, mit der halben Gewichtsmenge Glycerin vom specifischen Gewicht 1.27 (zur Verhinderung der Fäulniss nach J. Munk) versetzt, zerlegte in 3 Tagen bei Bruttemperatur über die Hälfte des zugesetzten Ester (nach

¹⁾ Daher warnt Verfasser vor der Ueberschätzung der Thätigkeit niederer Organismen im Darmkanal (gegen Pasteur, *Compt. rend.* 100, 66).

²⁾ *Centralbl. f. d. medic. Wissensch.* 1875, No. 28.

der Menge des durch Destillation mit Weinsäure erhältlichen Phenol bestimmt). — Phenolbenzoesäure-Ester, wird im Organismus zerlegt. Der nach Einnahme von 3 g desselben von einem Menschen binnen 24 Stunden entleerte Harn lieferte 2.7 g Hippursäure (ber. 271) und 1.197 g Phenol (ber. 1.42). Auch die Zerlegung durch Pankreas liess sich nachweisen; der Versuch wurde auch hier unter Zusatz von Glycerin ausgeführt; dieser Zusatz ist aber entbehrlich, da der Ester selbst antiseptisch wirkt. — Der Resorcinsalicylsäureester¹⁾ $C_6H_4(O-CO-C_6H_4-OH)_2$ wird dagegen im Körper nicht zersetzt, denn nach Einnahme von 3 g liess sich im Harn der obigen Versuchsperson keine Salicylsäure nachweisen, doch trat Violettfärbung mit Eisenchlorid ein.

Auch aromatische Ketone können im Körper durch das Pankreas zerlegt werden. Nach P. Repond²⁾ wird das nach Michael (*diese Berichte* XIV, 658) dargestellte Salicylsäureresoreinketon beim Menschen zum Theil unverändert ausgeschieden, zum Theil in Salicylsäure und Resorcin gespalten, Salicylphenolketon dagegen vollständig unverändert ausgeschieden. Hetter.

Zur Kenntniss der Eiweisskörper des Blutserums von Gustav Kauder (*Arch. f. experim. Pathol.* 20, 411—425). Globulin und Albumin, welche nach Mehu³⁾ durch Ammoniumsulfat gefällt worden, lassen sich durch fractionirten Zusatz dieses Salzes trennen. Nach Hofmeister empfiehlt es sich zu diesem Zweck die schwach alkalische Eiweisslösung mit dem gleichen Volum heiss gesättigter und bei Zimmertemperatur auskrystallisirter Ammoniumsulfatlösung (mit 52 pCt., 52 g in 100 ccm) zu mischen und allenfalls eine halbe Stunde stehen zu lassen. Wie Verfasser an wässrigen Lösungen von käuflichem »Blutalbumin« mit 0.4926 bis 2.9556 pCt. Eiweissgehalt feststellte, beginnt die Globulinfällung bei einem Salzgehalt von 15.20 bis 12.58 pCt. und ist vollständig bei 24.11 bis 18.87 pCt., während die Fällung des Albumin erst bei 33.55 pCt. beginnt und bei 47.18 pCt. vollständig ist.

Verfasser versuchte das durch mehrfaches Fällen mit Ammoniumsulfat gereinigte Globulin durch Zusatz ungenügender Mengen des Salzes in verschiedene Antheile zu zerlegen. Indessen zeigte sich das

¹⁾ Die Darstellung geschah wie die der anderen Ester mittelst Phosphoroxychlorid. Nach dem Umkrystallisiren aus 60 procentigen Alkohol in weissen glänzenden Nadeln erhalten, zeigt der Resorcinsalicylsäureester die theoretische Zusammensetzung. Er ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Petroläther; durch Eisenchlorid wird er nicht gefärbt.

²⁾ *Correspondenzbl. f. Schweiz Aerzte*, 1883.

³⁾ *Journ. de pharm. et de chim.* 1878.

Verhalten der zu 1 pCt. in 100 cem. zehnfach verdünnter Ammonsalzsaturation aufgelöster (nicht getrockneten) Antheile keine Verschiedenheit beim Erhitzen; sie begannen sich bei 63—64° zu trüben und schieden bei 71—72° Flocken ab. Dagegen erwies sich der Albumin-niederschlag aus verschiedenen Antheilen zusammengesetzt. Es fiel zunächst ein Antheil, welcher bei 73.6° Opalescenz, bei 77.0° starke Trübung, bei 78.4° Flockenbildung zeigte; der aus dem Filtrat vom ersten Antheil durch Sättigung mit dem Ammonsalz ausgefüllte zweite zeigte diese Erscheinungen zunächst bei 57.0, 62.0°, 65.0°; nach dem Abfiltriren dieses Niederschlages erfolgt weitere Trübung bei 74° und Flocken bei 78 resp. 80°. In einem anderen Versuch wurde eine grössere Menge Albumin in 5 Portionen zerlegt, welche sämmtlich bei ca. 80° gerannen. Eine derselben wurde weiter in vier Antheile zerlegt, welche bei 82.0°, 81.0°, 80.0° und 64.0° flockige Gerinnung zeigten, eine andere lieferte drei Antheile, bei 66°, 74° und 74° gerinnend. Halliburton¹⁾, welcher schwach mit Essigsäure angesäuertes Blutserum untersuchte, fand bei den meisten Species drei verschiedene Coagulationspunkte, bei 70—73°, bei 76—78° und bei 82—85°, die er drei verschiedenen Albuminen α , β und γ zuschrieb, einmal bei einem Hunde einen vierten bei 87°. Hertor.

Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Globulins im Harn und in serösen Flüssigkeiten von Julius Pohl (*Arch. f. experim. Pathol.* 20, 426—438). Auf seröse Flüssigkeiten ist das Hofmeister'sche Verfahren der Ausfällung von Globulin (vergl. vorhergehendes Referat) mit Ammoniumsulfat ohne Weiteres anwendbar. Da die saure Reaction des Harns das Mitfallen von Albumin bewirken könnte. (vergl. diese Berichte XIX, 112), auch wenn sie durch saure Phosphate bedingt ist (Hofmeister²⁾), so muss durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak die saure Reaction völlig beseitigt werden. In den von Verfasser geprüften 15 Fällen von Eiweiss-harn genügte das gleiche Volum Ammonsalzlösung stets zur Ausfällung des Globulin; in einem Falle war erheblich weniger erforderlich, so dass Verfasser das Vorkommen eines leichter fällbaren Globulin annimmt. Dass die erste Ammonsulfatfällung wirklich nur aus Globulin besteht, beweist Verfasser nach Hammarsten (diese Berichte XVII, R. 614) durch die nach wiederholtem Aussalzen quantitative Fällbarkeit mittelst Dialyse. Ob ein Theil des Globulin etwa ursprünglich in Form eines »Globulinogen« gefällt wird, bleibt dabei unentschieden.

¹⁾ *Journ. of physiol.* 5, 152, 1884.

²⁾ Nach Ott (*Prager med. Wochenschr.* 1884, 153) muss mindestens die Hälfte der Phosphorsäure in Form von neutralem Phosphat vorhanden sein, wenn die Mitabscheidung von Albumin verhindert werden soll.

Zur quantitativen Bestimmung empfiehlt Pohl den mit Ammoniak bis zum Verschwinden der sauren Reaction und dem gleichen Volum gesättigter Ammonsulfatlösung versetzten Harn eine Stunde stehen zu lassen, den Niederschlag auf gewogenem Filter zu sammeln, mit halbgesättigter Ammoniumsulfatlösung auszuwaschen, bei 110° zu trocknen, zu wägen und zu veraschen. Vergleichende Bestimmungen, nach Hammarsten mittelst Magnesiumsulfat ausgeführt, stimmten im allgemeinen annähernd mit den nach Hofmeister ausgeführten überein. Die Differenzen betragen 1 bis 33 mg auf 100 cem. Das Hofmeister'sche Verfahren ist schneller und leichter ausführbar; er liefert sehr aschearme Niederschläge. Es ist auch zum Nachweis von Globulin geeignet; Phosphate sind eventuell aus dem alkalisirten Harn durch Filtriren zu entfernen, Verwechslung mit Uraten ist leicht zu vermeiden.

Herter.

Ueber die Alkaloide der Jaborandiblätter von Erich Harnack (*Arch. f. experim. Pathol.* 2. 439—445). Nachtrag zu diesen *Berichte* XIX, Ref. 357. Die einfachen Salze des Pilocarpidin sind sehr leicht löslich, das schön krystallisirende Platindoppelsalz ist unlöslich in Alkohol, löslich in siedendem Wasser. Das Jaboridin, welches beim Eindampfen in saurer Lösung aus dem Pilocarpidin entsteht, wie das Jaborin aus dem Pilocarpin, bildet ein Gold- und ein Platindoppelsalz; letzteres ist amorph. Wie die mit Unterstützung von A. Plettner ausgeführten Versuche lehrten, wirkt Pilocarpidin schwächer giftig als Pilocarpin, Jaboridin schwächer als Jaborin.

Herter.

Ueber den Icterus durch Polyeholie und die Vorgänge in der Leber bei demselben von O. Minkowski und B. Naunyn (*Arch. f. experim. Pathol.* 21, 1—33). Ausgehend von der normalen Bildung des Gallenfarbstoffs in der Leber aus Blutfarbstoff schliessen sich Verfasser der Auffassung an, welche die durch Vergiftung mit Toluyldiamin und mit Arsenwasserstoff bewirkte, mit der Auflösung von Blutkörperchen einhergehende Gelbsucht nicht als einen durch Bildung von Gallenfarbstoff im circulirenden Blut bedingten »hämato-genen« Icterus ansieht, sondern als einen hepato-genen, welcher durch Resorption der in abnorm grosser Menge in der Leber producirt Gallenbestandtheile zu erklären ist (Stadelmann, *diese Berichte* XVI, 253, 255. Afanassiew¹⁾). Sie wiederholten die von Stern (*diese Berichte* XIV, Ref. 35) an Tauben vorgenommene Ausschaltung der Leber an Gänsen, Hühnern und Enten, welche nach der Operation noch Harn liessen. Der Harn zeigte meist einen

¹⁾ *Arch. f. d. ges. Physiol.* 30, 424; *Verhandl. d. Congress. f. inn. Med.* 1883, 214; *Zeitschr. f. klin. Med.* 6, 281.

geringen Gehalt an Biliverdin, welches durch Auskochen mit Alkohol extrahirt wurde; nach Verfasser spricht dieser Biliverdingehalt, welchen sie durch Resorption aus dem Darm erklären, nicht gegen die ausschliessliche Bildung der Gallenfarbstoffe in der Leber. Um diese auch für den Fall der Polycholie möglichst sicher zu stellen, nahmen sie die Ausschaltung resp. Exstirpation der Leber auch an Thieren vor, welche mit Arsenwasserstoff vergiftet waren. Während nun intacte Thiere bei dieser Vergiftung reichlich Biliverdin im Harn ausscheiden, trat bei den entlebten nur die obige geringe Menge des Farbstoffs aus, und 5 Stunden nach der Operation war das Blut frei von Gallenfarbstoff; letzterer wird demnach auch bei der Arsenwasserstoffpolycholie in der Leber und nicht im Blute gebildet. Bei der Vergiftungspolycholie fanden Verfasser in der Leber viele blutkörperchenhaltige Zellen; gleichzeitig trat eisenhaltiges Pigment in den Leberzellen auf (nähere Beschreibung und Abbildungen im Original).

Herter.

Ueber den Einfluss der Leberexstirpation auf den Stoffwechsel von O. Minkowski (*Arch. f. experim. Pathol.* 21, 41—87). Ausführliche Mittheilung zu *diese Berichte* XVIII, Ref. 644. Die entlebten Gänse nahmen keine Nahrung, tranken aber reichlich Wasser und entleerten viel Harn, welcher zunächst sauer, nur kurz vor dem Tode manchmal alkalisch reagirte. Folgende Tabelle veranschaulicht den Einfluss der Leberexstirpation auf die Stickstoffausscheidung im Harn der 3.5 bis 4 kg schweren Gänse; die Zahlen bezeichnen im allgemeinen die Ausscheidungen in Grammen während 12 Stunden, nur die Ammoniakzahl für das entlebte Thier nach Haferfütterung bezieht sich auf 6, die nach 12stündigem Hunger auf 9 Stunden.

Ernährung	Stickstoff		Harnsäure		Ammoniak	
	Normal	Entlebert	Normal	Entlebert	Normal	Entlebert
Fleisch	1.6—2.4	0.8—1.3	3.5—5.5	0.15—0.25	0.20—0.41	0.55—0.72
Hafer	1.0—1.2	0.6—0.7	1.5—2.0	0.10—0.15	0.126	(0.214)
Kohlehydrate	0.6—0.7	0.42	1.0—1.2	0.04	0.156	0.235
Hunger	0.6	0.38	1.0—1.3	0.05—0.10	0.114	(0.174)

Der Stickstoff wurde nach Kjeldahl-Pflüger-Bohland, das Ammoniak nach Schloesing bestimmt. Zur Bestimmung der Harnsäure wurde der Harn eingedampft, mit 90 pCt. Weingeist gekocht, nach 24 Stunden das Ungelöste abfiltrirt, mit kaltem Weingeist gewaschen, in warmer Natronlauge 1 pCt. aufgelöst, die Lösung mit concentrirter Essigsäure ausgefällt. Obige Tabelle zeigt, dass die

Harnsäure, welche im normalen Gänseharn 60 bis 70 pCt. des Stickstoffs im Harn vertritt, nach der Entleberung auf einen 3 bis 6 pCt. entsprechenden Werth sinkt. In der Leber wird demnach, wenn nicht die ganze Menge, so doch jedenfalls der bei weitem überwiegende Theil der Harnsäure gebildet. Das Ammoniak, welches hier zuerst in dem von der Fäces getrennten Vogelharn bestimmt wurde, hält sich in der Norm auf einem im Vergleich zu anderen Thieren sehr hohen Werth; es entspricht bei den Gänsen 9 bis 18 pCt. des Gesamtstickstoffs.¹⁾ Nach der Entleberung steigt das Ammoniak relativ (bis auf 50—60 pCt.) und absolut. Dieses Verhalten steht in Einklang mit der von v. Schröder¹⁾ experimentell nachgewiesenen Vermuthung Schmiedeberg's²⁾, dass das Ammoniak eine normale Vorstufe der Harnsäure ist. Der Vogelharn enthält bekanntlich sehr wenig Harnstoff, nach v. Knieriem und H. Meyer³⁾ bei Hühnern und Enten 2 bis 4 pCt. des gesammten Stickstoffs entsprechend. Verfasser bestimmte mittelst desselben Verfahrens die 12stündige Harnstoffausscheidung nach der Leberextirpation bei einer vorher mit Fleisch gefütterten Gans zu 0.0772 g, während die Stickstoffausscheidung 0.015 g betrug. Eine erhebliche Aenderung der Harnstoffausscheidung war also nicht eingetreten. Ebenso schien sich die Ausscheidung des Kreatinin und der auch in der Norm sehr spärlichen Xanthinkörper zu verhalten; Leucin oder Tyrosin war, jedenfalls in grösseren Mengen, in dem Harn nach der Entleberung nicht zugegen.

Die Menge der Fleischmilchsäure, welche im Harn der entlebten Gänse auftrat, wechselte mit dem Ammoniakgehalt desselben, doch war auch etwas freie Milchsäure nachweisbar. Der Nachweis der Fleischmilchsäure geschah durch Analyse und Bestimmung der specifischen Drehung des Zinksalzes ($\alpha_D = -7.4$, berechnet -7.65°). Ihr Auftreten unter diesen Umständen spricht für die Betheiligung desselben bei der Bildung der Harnsäure (entsprechend einer von v. Schröder l. c. geäusserten Hypothese). — Flüchtige Fettsäuren kommen nur in einer gegen die Menge der Milchsäure verschwindenden Quantität vor. — Zucker fand Verfasser im Harn gesunder Vögel nur bei reichlicher Zufuhr von Traubenzucker; Exstirpation der Leber schien den Uebergang desselben in den Harn zu begünstigen. — Schwefelsäure war im Harn nach der Entleberung

¹⁾ Durch Zufuhr von 5 g Natriumcarbonat konnte Verfasser die 12stündige Ammoniakausscheidung einer mit Fleisch gefütterten Gans auf 0.076 g herabdrücken bei einer Stickstoffausscheidung von 2.165 g.

²⁾ *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 2, 228, 1878.

³⁾ *Arch. f. experim. Pathol.* 8, 14, 1877.

nur zu constatiren, wenn die Thiere vor der Operation mit Fleisch oder Hafer gefüttert waren..

Das Blut der entlebten Gänse enthält keinen Zucker, wohl aber Fleischmilchsäure sowie Leucin und Tyrosin. — Bei normalen Vögeln wird Harnstoff in Harnsäure übergeführt (H. Meyer, l. c. Jaffé¹⁾, *diese Berichte* X, 1930); in den Versuchen des Verfassers, welcher nach 12 bis 16stündigem Hungern der Gänse 10 resp. 5 g Harnstoff zuführte und sie dann entlebte, geschah diese Umwandlung bei Ausschaltung der Leber nicht. Die Thiere schieden in den 7 folgenden Stunden 1.553 resp. 0.913 g Stickstoff aus, Ammoniak 0.112 resp. 0.118 Harnsäure 0.064 resp. 0.089 g; Harnstoff liess sich aus dem Alkohol-extract des Harns 2.9 resp. 1.45 g gewinnen. Bemerkenswerth ist, dass das ausgeschiedene Ammoniak nicht vermehrt wurde; es spricht dies dafür, dass der normalen Harnsäurebildung aus Harnstoff die Zerlegung des letzteren nicht vorausgeht.

Die Amidosäuren der Fettreihe werden nach v. Knieriem²⁾ im Körper normaler Vögel in Harnsäure umgewandelt. Entlebte Gänse, denen Verfasser 5 bis 6 g Glycocoll oder Asparagin subcutan injicirte, starben bald unter Krämpfen. Der Harn zeigte vermehrten Stickstoffgehalt, im wesentlichen durch die Zunahme des Ammoniaks bedingt, welches 5 bis 6 mal so viel betrug als in den Controlversuchen. Eine erhebliche Vermehrung der Harnsäure oder des Harnstoffs war nicht zu constatiren. Ein Theil der Amidosäuren wurde unverändert ausgeschieden. Asparaginsäure fand sich in dem Asparaginharn nicht, dagegen zeigte sich darin ebenso wie in dem Glycocollharn eine der Ammoniakvermehrung annähernd entsprechende Steigerung der Milchsäure. Wenn nun bei den entlebten Vögeln Ammoniak aus den Amidosäuren abgespalten wird, so ist anzunehmen, dass dieser Process auch bei normalen Thieren eintritt und dass er hier der Harnsäurebildung vorangeht.

Der Tod der entlebten Thiere scheint durch eine Autointoxication zu erfolgen; eine verringerte Wärmeproduction ist bei denselben nicht zu beobachten.

Herter.

Ueber einige Erscheinungen am Harn nach Naphtalingebrauch von F. Penzoldt (*Arch. f. experim. Pathol.* 21, 34—40). Nach Zufuhr von Naphtalin konnte Verfasser, welcher Menschenharn untersuchte, nicht wie Baumann und Herter³⁾, sowie Rossbach⁴⁾

¹⁾ *Zeitschr. f. Biolog.* 13, 36, 1877.

²⁾ Beiträge zur Kenntniss des Stoffwechsels im Organismus der Hühner. *Inaug.-Dissert.* Königsberg 1877.

³⁾ *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 1, 268; *diese Berichte* 9, 1747.

⁴⁾ *Berlin. klin. Wochenschr.* 1884, No. 42, 46.

das Auftreten von Naphtalinkristallen im Harndestillat beobachten. Rossbach glaubte das von Baumann und Hertler im Destillat des angesäuerten Harns vermisste Naphtol durch Farbenreactionen nachgewiesen zu haben. Verfasser, welcher das von Rossbach angewandte Verfahren kritisirt, vermochte kein Naphtol nachzuweisen. Dagegen spricht er sich für das Vorkommen von β - und von α -Naphtachinon in dem Naphtalinharn aus; auf ersteres schliesst er aus der Grünfärbung, welche der Harn auch in kleinsten Quantitäten mit einem Ueberfluss von concentrirter Schwefelsäure annimmt, auf letzteres aus der gelben, durch Zusatz von Alkali dunkler werdenden Farbe und dem Geruch des Destillats. Verfasser wurde von Otto Fischer unterstützt.

Hertler.

Zur Wirkung der Mercurialis perennis L. von Hugo Schulz (*Arch. f. experim. Pathol.* 21, 88—96). Die Mercurialis perennis lähmt in grösseren Dosen die Blasenmuskulatur und die Darmmuskulatur; sie bewirkt vermehrte Ausscheidung des Harns, der beim Kaninchen durch einen eigenthümlichen Farbstoff (nicht durch Blut) gefärbt erscheint. Die Pflanze ist nicht stark giftig. Ihre Wirkung beruht nicht auf dem Gehalt an Mercurialin (= Methylamin E. Schmidt.)

Hertler.

Ueber einige Wirkungen des Xanthins, des Caffeins und mehrerer mit ihnen verwandter Körper von Wilhelm Filehne (*Arch. f. Anat. u. Physiol., physiol. Abth.* 1886. 72—91). Verfasser prüfte die Wirkung der von E. Fischer (*diese Berichte* XIV, 637, 1905, XV, 29, 453) studirten und dargestellten Glieder der Xanthin-Gruppe und verwandter Körper auf Frösche. Das Caffein (Trimethylxanthin) bewirkt nach den Autoren eine besonders bei *Rana temporaria* deutliche Muskelstarre¹⁾ und durch Steigerung der Reflexerregbarkeit bedingte Streckkrämpfe. Das Leben wird erst bei Gaben von mehr als 1 pro Mille des Körpergewichts durch Herzlähmung²⁾ gefährdet. Das Theobromin (Trimethylxanthin) ruft leichter Muskelstarre hervor; die Steigerung der Reflexerregbarkeit

¹⁾ Nach Klemptner (Ueber die Wirkung des destillirten Wassers und des Caffeins auf die Muskeln und über die Ursache der Muskelstarre, *Inaug.-Diss.* Dorpat 1883) und E. Kügler (Ueber die Starre des Säugethiermuskels, *Inaug.-Diss.* Dorpat 1883) bringt der Muskelsaft eines mit Caffein durchspülten und dadurch starr gemachten Hundemuskels ein gerinnfähiges Blutplasma schneller zum Gerinnen als der Saft eines spontan erstarrten (todesstarre) Hundemuskels.

²⁾ Vergl. Rud. Wagner, Experimentelle Untersuchungen über den Einfluss des Caffeins am Herz und Gefässapparaten. *Inaug.-Diss.* Berlin 1885.

kommt nicht zu Staude, weil die übrigens auch bei Caffein eintretende Rückenmarkslähmung sich früher geltend macht. Die tödtliche Dose ist $\frac{1}{2}$ pro Mille. Das Xanthin hat eine noch ausgesprochenere Muskelstarre und Rückenmarkslähmung zur Folge. Der Herzmuskel wird hier von der Starre mit betroffen, bei Caffein und Theobromin nicht. Die tödtliche Dose ist hier noch geringer.

Hydroxycafein besitzt die Wirksamkeit des Caffein, aber nur in sehr grossen Dosen, ebenso Diaethoxycafein, was Verfasser durch Zersetzung dieser Substanzen im Thierkörper erklärt. Das Aethoxycafein und Methoxycafein, bei welchen die Alkoholradicale an Stelle eines Wasserstoffs in der Hydroxylgruppe des Hydrocafein eingetreten sind, zeigen neben obiger Caffeinwirkung eine narkotische Nebenwirkung. Beim Menschen können Dosen bis 0.5 g gegeben werden. — Die Spaltungsproducte des Caffein (Caffein, Caffursäure, Hypocaffein, Caffolin) sind in Gaben unter 100 mg bei Fröschen ganz oder annähernd wirkungslos, in höheren Dosen rufen besonders die beiden erstgenannten der Caffeinwirkung ähnliche Symptome hervor. Beim Abbau des Moleküls nimmt also die Wirksamkeit ab, trotz des Bestehenbleibens der eigenthümlichen Gruppe $C_4H_3N_3$. Das Guanin sowie die Harnsäure erweisen sich unwirksam. Das Sarkin (25 bis 100 mg) beginnt bei Fröschen erst nach 6 bis 24 Stunden zu wirken; es zeigen sich gesteigerte Reflexempfindlichkeit und Krampfanfälle; 50 bis 100 mg wirken letal.

Hertter.

Ueber die Beziehungen des Cholesterins zu den Terpenen und Kampherarten von Th. Weyl (*Arch. f. Anat. u. Physiol., physiol. Abth.* 1886, 182—184). Verfasser verfolgt die zuerst von Walitzky (*diese Berichte* IX, 1310) und Latschinoff (*ibid.* XII, 1526) aufgestellten Beziehungen zwischen Cholesterin, Cholalsäure und Terpenen. Den von Zwenger¹⁾ durch wasserentziehende Mittel aus Cholesterin erhaltenen Cholesteronen und Cholesterilenen, welche optisch wirksam sind, giebt Verfasser die Formel $(C_5H_8)_n$ und dem Cholesterin die Formel $(C_5H_8)_5H_2O$ (Berthelot, Hesse, Latschinoff). Die Dampfdichte von α - und β -Cholesteron und α -Cholesterilen bestimmte Verfasser nach Victor Meyer zu 2.60, 2.68 und 2.45 (ber. für C_5H_8 2.35); die des Cholesterylechlorid $C_{25}H_{40}HCl$ zu 2.71 (ber. 2.61), die des zwischen 154 und 158° übergehenden Terpentins zu 2.73. Für Kampher $C_{10}H_{16}OH$ fand er dagegen 5.45 (entsprechend der berechneten normalen Dampfdichte 5.2). — Nach H. Schiff²⁾ giebt das Cholesterin der menschlichen

¹⁾ *Annalen d. Chem.* 66, 5, 1848, 69, 347, 1849.

²⁾ *ibid.* 115.

Gallensteine, mit einigen Tropfen Eisenchlorid und starker Salzsäure auf dem Porzellandeckel über der Flamme erhitzt röthliche, dann violette, zuletzt bläuliche Färbung. Dieselbe Reaction zeigen nach Verfasser auch die Cholesteroterpene (die Cholesterone und α -Cholesterilen), andererseits Terpentinöl, Kampher und auch reine Cholalsäure, welche Schiff wirkungslos fand. Dieses Verhalten erinnert an die Riban'sche¹⁾ Farbenreaction des Terpendihydrochlorids mit starker Eisenchloridlösung.

Hertter.

Ueber die Sauerstoffabgabe der Pflanzen im Mikrospectrum von N. Pringsheim (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 38, 142—153). Verfasser kritisirt die Untersuchungen von Engelmann (*diese Berichte* XIV, 2591, XV, 2752)²⁾. Er leugnet die Coincidenz zwischen dem Maximum der Lichtabsorption im Chlorophyll und dem der Sauerstoffabgabe der Pflanze (gemessen an der Ansammlung und Bergung der Bacterien). Das erstere Maximum liegt für das Chlorophyll der lebenden Pflanze etwa bei B $\frac{1}{4}$ C. Hier sammelt sich nach Verfasser aber höchst selten die grösste Menge der Bacterien an. Meist erscheint die Bewegung am stärksten im Uebergang von Roth zu Orange, zwischen C und D und zwar am häufigsten in der Mitte zwischen beiden Linien; das Maximum wurde von Verfasser aber auch gelegentlich nahe bei C oder selbst jenseits C gefunden. Im blau-violetten Ende des Spectrums erschien die Bacterienbewegung im Verhältniss zu der hier vorhandenen starken Absorption stets äusserst schwach³⁾. Auch Engelmann fand keine vollständige Uebereinstimmung der den Ablauf beider Processe in den verschiedenen Regionen des Spectrums darstellenden Curven, und er nimmt daher an, dass die Grösse des photochemischen Effects von der Energie der absorbirten Strahlen abhängt. Diese Abhängigkeit findet aber nach P. nicht statt. Die Widersprüche in den Angaben der Autoren über die Lage des Maximums für die Sauerstoffausscheidung grüner Pflanzen können nach Verfasser nicht auf Versuchsfehlern beruhen; er erklärt sie durch die Inconstanz der Lage dieses Maximums unter verschiedenen Umständen. Die angenommene Proportionalität zwischen Lichtabsorption und Sauerstoffabgabe ist neuerdings von Reinke⁴⁾ auf den rothen Theil des Spectrums beschränkt worden, im Anschluss

¹⁾ Beilstein, *Handbuch* 2, 1773.

²⁾ Auch *Bot. Zeit.* 1884, No. 6 und 7; *Ber. d. d. bot. Ges.* 1885, III, H. 2; vergl. *Jahrb. f. wiss. Bot.* 12, 288, 13, 377.

³⁾ In *Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wiss. zu Berlin*, 4. Februar 1886 theilt Pringsheim mit, dass er das von Engelmann gefundene zweite Maximum der Sauerstoffausscheidung im Blau doch hin und wieder gesehen hat.

⁴⁾ *Ber. d. d. Bot. Ges.* 1, 414, 422; *Bot. Zeit.* 1884 No. 1—4.

an eine Vermuthung Hoppe-Seyler's, dass die Kohlensäurezerlegung nicht von dem ganzen Molekül, sondern von einer hypothetischen, durch die Absorption im Roth charakterisirten Atomgruppe geschehe. Nun zeigen die braunen und rothen Algen aus der Gruppe der Phaeosporeen, Fucaceen und Florideen gleichfalls das Absorptionsband im Roth, welches dem Band I des Chlorophyll entspricht, und es wäre demnach auch in ihren Farbstoffen die Hoppe-Seyler'sche Atomgruppe anzunehmen. Nichtsdestoweniger fällt bei allen diesen Pflanzen das Maximum der Sauerstoffabgabe im Mikrospectrum unzweifelhaft weit ins Gelb und Grün hinein. Verfasser folgert daraus, dass die rothen Strahlen zwischen B und C nicht vorzugsweise der Zersetzung der Kohlensäure dienen und dass dieser Process von den electiven Absorptionen im Farbstoff überhaupt nicht abhängig sei.

Herter.

Zur Technik und Kritik der Bacterienmethode von Th. W. Engelmann (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 38, 386—400). Engelmann verwarft sich gegen die Verwendung der simultanen Beobachtung der Bacterien im Mikrospectrum zur quantitativen Bestimmung der Sauerstoffausscheidung durch Pflanzentheile gegen Pringsheim (*vorhergehendes Referat*). Diese Methode reicht wegen der grossen Fehlerquellen (z. B. Diffusion des Sauerstoffs von dem Orte stärkerer Spannung zu dem schwächerer Spannung) nur zu oberflächlicher Orientirung aus. Verfasser beschreibt eingehend die für messende Versuche einzig brauchbare Methode der successiven Beobachtung. Das Object wird hier zunächst bei maximal erweitertem Spalt, gewöhnlich bei D, so lange eingestellt, bis sich eine starke Ansammlung schwärmender Bacterien um dasselbe ausgebildet hat. Dann wird der Spalt im Lauf von 1—1½ Minute, erst schnell, dann immer langsamer zugekehrt, bis die Bewegung völlig aufgehört hat, und die Spaltweite abgelesen. In derselben Weise wird für andere Regionen des Spectrums verfahren, und die für die einzelnen Regionen abgelesenen Spaltweiten mit einander verglichen. Mancherlei specielle Vorschriften im Original¹⁾. Verfasser hält die Proportionalität zwischen Lichtabsorption und Sauerstoffausscheidung aufrecht, auch die Abhängigkeit des photochemischen Effects von der Energie der absorbirten Strahlen, und zwar für alle Regionen des Spectrums.

Herter.

Einige Beobachtungen über die Absonderung der Salze im Speichel von Moritz Werther (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 38, 293—311). R. Heidenhain²⁾, unter dessen Leitung Verf. arbeitete, beobachtete,

¹⁾ Vergleiche auch Engelmann, Zur Biologie der Schizomyceten. *Arch. f. d. ges. Physiol.* 26, 537, 1881.

²⁾ *Arch. f. d. ges. Physiol.* 17, 1. 1878.

dass bei stärkerer Reizung die Submaxillarspeicheldrüse, sowie die Parotis ein concentrirteres Secret liefert, sowohl in Bezug auf die organischen Bestandtheile als auch auf die Salze. Verf. wiederholt diese Versuche an der Submaxillaris chloralisirter und curarisirter Hunde bei verschieden starker electricischer Reizung der Chorda tympani und bestätigte H.'s Beobachtungen.

Bei stärkerer Reizung wurde nicht nur die Gesamtmenge des Secrets, sondern auch die procentische Menge der organischen und der anorganischen Bestandtheile regelmässig vermehrt. Unter den anorganischen Bestandtheilen betraf diese Vermehrung stets die löslichen Salze, darin das Chlornatrium und in der grossen Mehrzahl der Fälle auch das Natriumcarbonat; für die in geringer absoluter Menge vorhandenen unlöslichen Salze berechnete sich 9 mal eine Vermehrung, 6 mal eine Verminderung (sie verhielten sich zu den löslichen durchschnittlich wie 1 : 16.7).

Diese Secretmengen pro Minute betragen 0.176—2.494 pCt., die festen Theile 0.33—2.56 pCt., die organischen Substanzen 0.12—1.90, die anorganischen 0.21—0.77 pCt. darin die unlöslichen Salze 0.009 bis 0.090 pCt. mit 0.006—0.027 pCt. Kalk, die löslichen 0.20—0.71 pCt. mit 0.13—0.58 Chlornatrium (aus dem Chlor berechnet); die Alkal-escenz¹⁾ entsprach 0.029—0.142 pCt. Natriumcarbonat.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden der Parotisspeichel des Kaninchens und die drei Speichelarten des Hundes vergleichend untersucht, um die von Merkel²⁾ vermuthete Absonderung der einzelnen Secretbestandtheile durch verschiedene histologische Drüsenelemente zu controliren. Merkel's Vermuthungen wurden nicht bestätigt.

Folgende Tabelle zeigt den Einfluss der Injection steigender Dosen von Pilocarpin auf den Parotisspeichel von Kaninchen; die Secretionszeit betrug zwei Stunden.

Pilocarpin injcirt	Secret- menge	Feste	Organisch	An-	Unlösliche	Lösliche
		Stoffe		organisch	Salze	Salze
in Procenten des Secrets						
0.01 g	16.27 g	1.48	0.62	0.86	0.024	0.84
0.02 g	13.79 g	1.20	0.35	0.85	0.029	0.83
0.03 g	52.96 g	1.09	0.29	0.80	0.008	0.796

Die Alkaleszenz der Asche entsprach 0.085 resp. 0.070 pCt. Natriumcarbonat; der mittlere Wassergehalt betrug 98.75 pCt.; für den

¹⁾ In der Asche bestimmt.

²⁾ *Die Speicheldrüsen*. Rectoratsprogramm. Leipzig 1883.

Submaxillarspeichel des Hundes betrug er 98.68, für dessen Sublingualspeichel 98.47 pCt. Hund III lieferte während $\frac{1}{4}$ Stunden nach intravenöser Injection von Pilocarpin folgende Werthe für den Speichel der Parotis, der Submaxillar- und der Sublingualdrüse:

	Secretmenge	Feste Stoffe	Organisch	Anorganisch	Unlös. Salze	Lösliche Salze	Chlor-natrium
		in Procenten des Secrets					
Parotis	16.40 g	0.81	0.40	0.41	0.054	0.36	0.085
Submax.	20.69 g	1.68	1.02	0.66	0.073	0.58	0.329
Subling.	9.33 g	1.37	0.43	0.94	0.044	0.90	0.814

In dem Parotisspeichel wurden 0.17 pCt. Natriumcarbonat bestimmt, in dem der Submaxillaris 0.11; die Asche des Sublingualspeichels zeigte keine alkalische Reaction. Die Analysen werden mit Unterstützung von F. Röhmann ausgeführt. Herter.

Das essbare Vogelnest von *Collocalia nidifica* von J. R. Green (*Journ. of physiol.* 6, 40–45). Die essbaren Vogelneester werden im wesentlichen als Producte der Speicheldrüsen von Collocaliaarten angesehen; sie bestehen aus Neossin (Mulder), welches sich nach Hoppe Seyler ganz wie Mucin verhält. Verfasser bestätigte im allgemeinen diese Auffassung; die von ihm untersuchte Nests substanz enthielt keine Bestandtheile vegetabilischen Ursprungs; die einzigen darin vorkommenden geformten Elemente waren Epithelzellen und zufällige Verunreinigungen. Die Substanz wurde von Pankreasextract lebhaft angegriffen. Mit Schwefelsäure 2 pCt. vier Stunden gekocht lieferte sie Acidalbumin, beim Neutralisiren ausfallend, jedoch Millon's Reaction nicht gebend und reducirenden krystallisationsfähigen Zucker. Die nach dem Quellen in Wasser in Kalk- oder Barytwasser gelöste Substanz gab deutliche Xanthoprotein-, keine Millon'sche Reaction, sie wurde durch neutrales Bleiacetat gefällt. Von gewöhnlichem Mucin unterschied sich die Substanz nach Verfasser dadurch, dass sie in Pepsinsalzsäure etwas löslich war, nicht dagegen in Salzsäure 5 pCt. und in verdünnten Alkalien, dass sie nach dem Kochen mit Natronlauge keinen aetherlöslichen, Eisenchlorid grünfärbenden Körper lieferte (Brenzcatechin?, vergl. folgendes Referat) und dass ihre Lösung durch Essigsäure nur stark getrübt, nicht gefällt werde. Herter.

Weitere Mittheilungen über die Hyalogene von C. Fr. W. Krukenberg (*Zeitschr. f. Biologie* 22, 261–271). Verfasser bezeichnet als Hyaline die besonders aus den Gerüstsubstanzen von

Wirbellosen durch Behandlung mit verdünnter kalter Natron- oder Kalilauge aus veritablen Eiweisssubstanzen unter Abgabe sämtlichen Schwefels und meist auch unter theilweisem Verluste an Kohlenstoff entstandenen stickstoffhaltigen Körper, welche durch Säureeinwirkung mehr oder minder leicht in Glykose oder in Glykosederivate umgewandelt werden, und von denen deshalb anzunehmen ist, dass sie ein oder mehrere Kohlehydratreste in organischer Verbindung enthalten «. ¹⁾ Dazu rechnet er das Onuphin Schmiedeberg ²⁾ und den von de Luca aus der Schlangenhaut dargestellten Körper ³⁾. Als »Uebergangsproducte von Eiweissstoffen zu Hyalinen« bezeichnet Verfasser das Hyalin Hoppe-Seyler's und das Spirographin ⁴⁾ Krukenberg's. Unter Hyalogenen werden die Muttersubstanzen der Hyaline verstanden, in Wasser unlösliche Substanzen, »in den Reactionen bald mehr bald weniger vollständig den Eiweissstoffen sich anschliessend, unter günstigen Umständen jedoch glatt auf, ohne dass ein eiweissartiger Rest zurückbleibt in ein Hyalin und schliesslich in ein reines Kohlehydrat überzuführen«, theils durch Trypsin verdaulich, theils nicht. — Beim Erhitzen von Spirographin mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 160—170° hinterblieb ein geringer Rückstand; die Hauptmasse ging in Lösung über, welche Spirographidin (das zugehörige Hyalin) enthielt; diese Lösung wurde nicht gefällt durch Salpetersäure oder Alaun, wenig durch Essigsäure und Ferrocyankalium, Sublimat, Metaphosphorsäure, Silbernitrat, stark durch Gerbsäure, Bleiacetat, Salzsäure und Phosphormolybdänsäure; sie gab Millon'sche, Xanthoprotein- und Biuretprobe; sie schien Brenzcatechin zu enthalten (vergl. Hoppe Seyler, *diese Berichte* IV, 15). Aehnlich verhielten sich alte Echinococcusblasen; die daraus gewonnene Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand des Aetherextractes, welcher kleine Kryställchen erkennen liess, gab in wässriger Lösung Fällung mit Bleisalz, Reduction von Silbernitrat und Goldchlorid und die für Brenzcatechin charakteristischen Färbungen mit Eisenchlorid und Chlorkalklösung mit Kaliumbichromat.

¹⁾ Krukenberg, Ueber die Hyaline, *Verh. d. phys. Med. Ges. z. Würzburg* No. 7, 18, No. 3, 1883.

²⁾ Ueber die chemische Zusammensetzung der Wohnröhren von *Onuphis Aubicola*. *Mitth. d. zool. Station zu Neapel* 3, 373, 1882.

³⁾ Sur la transformation en sucre de la peau des serpents. *Compt. rend.* 57, 437, 1863, Krukenberg. Vergl. *physiol. Studien* II. R. II. Abth. 92, 1882.

⁴⁾ Krukenberg, vergl. *physiol. Studien* I. R. V. Abth. 28, II. R. I. Abth. 57, 1881 und »Ueber die Hyaline.«

Aus einem Gallertschwamm (Gummineen), *Chondrosia reniformis*, stellte Verfasser durch Entkalkung mit verdünnter Salzsäure, Digestion mit salzsaurer Pepsinlösung, Auskochen mit Wasser, abwechselnd Extraction mit Alkohol und Aether, Macceration mit 5 pCt. Natronlauge, Neutralisation der erhaltenen Lösung mit Salzsäure, Concentration derselben auf dem Wasserbad und Fällung mit absolutem Alkohol ein Hyalin dar, dessen hypothetisches Hyalogen er Chondrosin nennt. Dieses Hyalin lieferte nach mehrstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure reichliche Mengen eines gut krystallisierenden Zuckers, der frisch dargestellt, mit Hefe nicht gährte, wohl aber nach zwölf Monat langer Aufbewahrung. — Aus dem Glaskörper¹⁾ von Schweine- und Ochsenaugen wurde durch Natronlauge gleichfalls ein Hyalin erhalten, welches einen reducirenden Zucker lieferte.

Die Substanz der essbaren indischen Vogelnester (siehe *vorhergehendes Referat*), welche dem Mucin mindestens sehr nahe steht, wird vom Verfasser auch zu den Hyalogenen gezählt. Die Millouische Reaction fand er bald mehr (*C. spodiopygia*), bald weniger (*C. nidifica*) ausgeprägt, die Xanthoproteinreaction immer deutlich. Die Nestsubstanz der ersteren Species wurde in kaltem Wasser quellen lassen, mit Wasser und Alkohol ausgekocht, der Pepsinverdauung unterworfen und in gesättigtem Barytwasser (bei 3tägiger Digestion) gelöst. Die Lösung, mit Schwefelsäure ausgefällt, gab mit Alkohol einen in warmem und kaltem Wasser leicht zu einer nicht fadenziehenden Flüssigkeit löslichen Niederschlag, ein durch das Barytwasser erzeugtes Umwandlungsproduct, von Verfasser als Neosidin bezeichnet und den Hyalinen zugerechnet. Dieses Product ist schwer diffusibel, nicht fällbar durch Essigsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Alaun, Silbernitrat, Essigsäure und Ferrocyankalium, Quecksilberchlorid, neutrales Bleiacetat, wohl aber durch basisches Bleiacetat, neutrales Eisenchlorid, weniger stark durch Phosphormolybdänsäure oder Quecksilbernitrat. Die Lösung giebt Millon's Reaction, sehr schwach Xanthoprotein- und Biuretreaction.

Herter.

¹⁾ Aus der Cornea (des Schweins) konnte K. ebenso wenig wie P. Brunus (*Med. chem. Untersuch.* herausgeb. v. Hoppe Seyler, H. 2, 260, Berlin, 1867) Glykose gewinnen, Natronlauge zog reichlich Peptone aus und hinterliess im wesentlichen Collagen. — Auch das Keratin der Eierschale von *Scyllium stellare* lieferte nach Auflösung in überhitztem Wasser beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure keinen reducirenden Zucker, ebenso wenig Kuhhorn, Schildpatt, Menschenhaar, Fischbein nach Macceration mit Natronlauge. (Vergl. Krukenberg: Ueber die chemische Beschaffenheit der sog. Hornfäden von Muskeln und über die Zusammensetzung der keratinösen Hüllen um den Eiern von *Scyllium stellare*. *Mitth. d. zoolog. Station zu Neapel*, 6, 293, 1885).

Zur quantitativen Bestimmung des Glykogens von Richard Kütz (*Zeitschr. f. Biologie* 22, 161—194). Kütz empfiehlt die zuerst von Claude Bernard angewendete Kalilauge zur Extraction des Glykogen. Die möglichst frischen Organe werden in 4 Theile siedendes Wasser geworfen und dann eine halbe Stunde gekocht, dann behufs Zerkleinerung herausgenommen, in das Wasser zurückgebracht und Kalihydrat zugefügt (auf 100 g Organ 3—4 g). Man erwärmt nun auf dem Wasserbade bis die Hälfte der Flüssigkeit verdampft ist, dann eventuell im bedeckten Becherglas bis zu völliger Auflösung. Die Lösung wird nach dem Erkalten mit Salzsäure neutralisirt und mit Salzsäure und Kaliumquecksilberjodid nach Brücke ausgefällt. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, dann wieder in Wasser mit einigen Tropfen Salzsäure und Kaliumquecksilberjodid vertheilt¹⁾ und durch noch dreimalige Wiederholung dieser Behandlung vollständig ausgewaschen. Das Filtrat wird mit dem doppelten Volum Alkohol 96 pCt. gemischt, nach 12 Stunden das gefällte Glykogen abfiltrirt, mit 62 und 96 procentigen Alkohol gewaschen, wieder in etwas warmen Wasser gelöst, nach dem Erkalten nochmals mit Salzsäure und Kaliumquecksilberjodid versetzt, nach dem Filtriren wieder mit Alkohol gefällt, auf dem Filter gesammelt, mit 62 procentigem und absolutem Alkohol, mit Aether und wieder mit absolutem Alkohol gewaschen, bei 110 pCt. getrocknet, gewogen, verascht (nach Böhm) und der Aschegehalt abgezogen. Dies Verfahren liefert bei Muskeln und bei glykogenarmen Lebern erheblich höhere Resultate als die umständliche Extraction mit Wasser. — Beim Lösen von Glykogen in 100 ccm Wasser und Wiederausfällen durch das doppelte Volum absoluten Alkohols und 0.33—0.05 g Chlornatrium (vergl. E. Kütz, *diese Berichte* XV, 1300) wurde dasselbe bis auf ca. 2 pCt. wiedergewonnen. Die Ausfällung mit Salzsäure und Kaliumquecksilberjodid hatte nach Verfasser einen Verlust von 9½ bis 13½ pCt. des Glykogen zur Folge, als 60 ccm Glykogenlösung mit 20 ccm Eierweiss und ebenso viel Wasser damit behandelt wurden; abweichend von Salomon²⁾ fand K. keinen Unterschied in dem Resultat, ob die Reagentien (Salzsäure 2 pCt.) nur 5 Minuten (Brücke) oder 24 Stunden einwirkten. Die Erwärmung mit Kaliumhydrat 1 pCt. (ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbad) in bedecktem Glase hatte bei reinen³⁾ ½ bis 1 pCt. Glykogenlösungen einen Verlust von 5 bis 10 pCt. zur Folge; bei eiweisshaltigen Lösungen war diese Wirkung nicht zu constatiren.

Herter.

¹⁾ Nach Böhm (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 23, 44) und E. Kütz (*ibid.* 24, 93).

²⁾ *Arch. f. experim. Pathol.* 61, 345, 1874.

³⁾ Nach v. Kutschgau und Dietl (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 13, 253, 1876: 17, 161) bildet sich α -Glykogen-Dextrin.

Experimentelle Untersuchungen über die Physiologie der Darmsecretion von Arthur Hanau (*Zeitschr. f. Biologie* 22, 195 bis 235). Hanau untersucht mit Unterstützung von Kühne den Einfluss einer Durchschneidung der Mesenterialnerven bei Hunden. In Uebereinstimmung mit Armand Moreau¹⁾ beobachtete er in der Regel die Absonderung einer stark alkalischen, kohlen säurehaltigen, sehr eiweissarmen Flüssigkeit, welche zuerst klar war, später mehr und mehr durch Schleimflocken getrübt erschien. Diese »typische« Absonderung begann reichlich entweder sofort oder nach wenigen Stunden, hielt sich zunächst in gleicher Höhe oder stieg noch etwas, um ca. 4 bis 5 Stunden nach der Operation erst ziemlich rasch, dann allmählig abzufallen. Diese Flüssigkeit, welche durch Atropin vermindert zu werden scheint, entsteht nach Verfasser durch paralytische Secretion, während er eine manchmal beobachtete eiweissreichere, durch Epithelien getrübt spärlichere Flüssigkeit als Transsudat auffasst. In keinem Falle wurden Fermentwirkungen beobachtet, (bei Zusatz von Thymol). Die Menge des »Secrets« kam der Blutmenge des Thieres gleich oder übertraf dieselbe. Der starke Wasserverlust bedingte nach Verfasser den Tod der Versuchsthiere, der ohne auffallende Symptome erfolgte, abweichend von dem Tod durch Cholera.

Zur Vergleichung wurden bei gleichzeitiger Entziehung der Wasserzufuhr Hunden stark diuretisch wirkende Substanzen (Harnstoff, Chlornatrium) eingeführt. Die Thiere starben unter urämischen Erscheinungen²⁾, nach Hanau nicht durch spezifische Giftwirkung, sondern durch die in Folge der reichlichen Wasserausscheidung im Urin eintretende Concentration des Blutes (beim Chlornatriumhund um ca. 20 pCt.).

Herter.

Fortgesetzte Untersuchungen über die Skeletine von C. Fr. W. Krukenberg (*Zeitschr. f. Biologie* 22, 241—260). Nachträge zu *diese Berichte* XVII. 1843, XVIII, 989. Als Skeletine bezeichnet Krukenberg³⁾ eine an dem Aufbau der Skelettheile wirbelloser Thiere beteiligte Gruppe von organischen stickstoffhaltigen aber schwefelfreien Substanzen, welche im Molekül 30 Kohlenstoffatome oder ein Multiplum davon enthalten. Sie haben mit den Eiweissstoffen manche Reactionen⁴⁾ gemein; sie liefern Albumosen

¹⁾ *Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1868, 29; *Bull. acad. de med.* 35, 1870.

²⁾ Diese Erscheinungen beobachtete Fleischor (*Congress für innere Medicin*, 1885) nach Zufuhr von Harnstoff nicht, nach Hanau hauptsächlich, weil die Versuche nicht genügend lange fortgesetzt werden.

³⁾ *Grundzüge einer vergl. Physiologie der thierischen Gerüstsubstanzen.* Heidelberg 1885. 195, 215.

⁴⁾ Vergl. »Ueber das Zustandekommen der Eiweissreactionen«, *Sitzber. d. Jenaisch. Ges. f. Med. u. Naturw.* 1885.

und Peptone, aber nicht bei Einwirkung proteolytischer Fermente. Als Skeletine im engeren Sinne unterscheidet Krukenberg die Substanzen, in welchen auf 30 Kohlenstoffatome 9 resp. 10 Stickstoffatome kommen.

Bei Cephalopoden (*diese Berichte* XVIII, 989) und Brachiopoden enthalten die Skelettheile neben verdaulichen Eiweissstoffen Chitin¹⁾. Die Schalen der Lamellibranchiaten scheinen allgemein Conchiolin ohne Chitin zu enthalten. Betreffend das Conchiolin trägt Krukenberg nach, dass auch die Eierschalen von *Purpura Capillus* und *Fusus* fast ganz aus dieser Substanz bestehen, abgesehen von der Kittsubstanz, welche sich mit Millon's Reagens roth färbt (Abbildungen im Original). Bei verwandten Species, deren in Gallertklumpen abgelegte Eier sich einzeln mit einer Schale umgeben (*Littorina*, *Ampullaria flagellata*), besteht dieselbe hauptsächlich aus verdaulichem Eiweiss mit wenig Conchiolin. Letzteres widersteht in der Kälte tagelang der Einwirkung von concentrirten Mineralsäuren, sowie siedendem Eiesessig. Beim Erhitzen schmilzt es, bläht sich auf und hinterlässt eine schwer verbrennliche Kohle. Im zugeschmolzenen Glasrohr mit Wasser auf 165—170 pCt. 6 Stunden erhitzt, ging es zum Theil in Lösung und lieferte Pepton und Albumose, welche ebenso wenig wie Leimpepton Xanthoprotein oder Millon's Reaction zeigten; sie gaben starke Biuretreaction, wurden gefällt durch Gerbsäure, Salzsäure und Phosphormolybdänsäure, nicht durch Bleiacetat oder Alaun; die durch Essigsäure, Salpetersäure, Salzsäure erhältlichen Fällungen waren im Ueberschuss löslich. — Cornein, in der gleichen Weise behandelt, löste sich zu kleinem Theil und lieferte eine bitter schmeckende Lösung; diese gab mit neutralem Bleiacetat eine starke Fällung, mit Essigsäure und Ferrocyankalium sehr schwache Trübung, mit Metaphosphorsäure sowie Essigsäure im Ueberschuss lösliche Niederschläge; sie enthielt nach Verfasser Pepton und Albumose; Leucin schien nicht vorhanden; auch keine reducirende Substanz.

Das Spongium kommt in Modificationen²⁾ vor, welche sich durch ihre verschiedene Resistenz gegen kalte 5procentige Kalilauge unterscheiden; es wird stets leichter durch dieselbe angegriffen als Cornein und Conchiolin; auch Barytwasser übt schon in der Kälte eine

¹⁾ Vergl.: Ueber die Verbreitung des Chitins. *Zool. Anzeiger* 8, 1885. So verhalten sich auch die Gehäuse von *Nautilus pompilius*: sie sind frei von Keratinstoffen.

²⁾ Die sog. Filamente der Hircinien (F. E. Schulze, *Zeitschr. f. wiss. Zool.* 33, 23, 1880) bestehen nicht aus Spongium, da sie auch gegen kochende 20procentige Kalilauge resistiren. Maly fand darin auch nur 9.2 pCt. Stickstoff (auf aschefreie Substanz berechnet), während Posselt und Croockewitt im Spongium über 16 pCt. fanden.

langsame Einwirkung aus, nicht aber Kalkwasser oder Ammoniak (spec. Gewicht 0.911). Die Reinigung nach Posselt genügt. Das Spongin löst sich wie das Fibroin allmählig in concentrirter Salpetersäure, besonders in rauchender, langsamer in concentrirter roher Salzsäure, das Fibroin löst sich darin rasch. Die salzsaure Lösung des Spongin färbt sich beim Kochen bräunlichgelb, die des Fibroin blauviolett, letztere wird nicht wie die Chitinlösung durch Wasser gefällt, wohl aber durch Phosphormolybdänsäure. Spongin giebt die Xanthoproteinreaction mit Ammoniak und Millon's Reaction nicht, wohl aber Fibroin. Spongin, im zugeschmolzenen Rohr mit Wasser auf 160° erwärmt, löste sich vollständig; die erhaltene alkalische Flüssigkeit wurde gefällt durch Gerbsäure, Salzsäure und Phosphormolybdänsäure, Quecksilbernitrat, neutrales und basisches Bleiacetat, Alaun, nur getrübt durch Essigsäure und Ferrocyankalium; sie setzte beim Eindampfen Leucinkugeln ab; Kupferoxydlösungen reducirte sie nicht. Dagegen besass die in ähnlicher Weise aus dem nur theilweise in Lösung gehenden Fibroin erhaltene Flüssigkeit ein schwaches Kupferreductionsvermögen; sie enthielt Spuren von peptonartigen Körpern, denn sie zeigte Biurereaction und wurde durch Gerbsäure sowie durch Phosphormolybdänsäure gefällt. — Mit concentrirter Salzsäure eingedampft, lieferte Spongin Leucin und Glykokoll, aber keine Kupferoxyd reducirende Substanz, wie sich dies für Fibroin nachweisen liess.

Herter.

Analytische Chemie.

Zur directen Bestimmung des Chlors neben Brom von G. Vortmann. (*Zeitschr. anal. Chem.* 25, 172). Verfasser hält gegenüber Berglund die Brauchbarkeit seiner Methode zur Trennung von Chlor und Brom mit Hülfe von Bleisuperoxyd für alle die Fälle aufrecht, in welchen die Menge des Broms geringer, als die des Chlors oder dieser annähernd gleich ist. Bei geringen Mengen von Chlor neben viel Brom erhält man noch brauchbare Resultate, wenn man das Brom in der Kälte durch einen Luftstrom austreibt. Zur Zersetzung des Bromids genügt eine 2—3 procentige Essigsäure, wenn das Brom durch Erhitzen der Flüssigkeit ausgetrieben wird, dagegen kann man eine 5 procentige Essigsäure anwenden, wenn dasselbe in der Kälte durch

einen Luftstrom entfernt werden soll. Concentrirtere Essigsäure ist in beiden Fällen zu vermeiden, nicht weil Chlor ebenfalls in Freiheit gesetzt werden könnte, sondern wegen der Bildung von Bromsäure.
wiii.

Trennung des Goldes und Platins von Zinn-Antimon und Arsen bei der qualitativen chemischen Analyse von R. Fresenius (*Zeitschr. anal. Chem.* 25, 200). Zinn, Antimon und Arsen verflüchtigen sich als Chlorverbindungen, wenn man ihre Schwefelverbindungen mit einem innigen trockenen Gemenge von 3—5 Theilen Chlorammonium und 1 Theil salpetersaurem Ammon erhitzt, während Schwefelgold und Schwefelplatin bei gleicher Behandlung zurückbleibende, regulinische Metalle liefern. Hiernach können dieselben durch Erhitzen im Porcellanschiffchen in einer Röhre im Luftstrom getrennt und dann leicht neben einander nachgewiesen werden. Ob sich die Methode auch zur quantitativen Trennung eignet, bleibt weiteren Versuchen vorbehalten.
wiii.

Zur Bestimmung von Eisenoxyd neben Thonerde von E. Donath und R. Jeller. (*Zeitschr. anal. Chem.* 25, 360). Geglühtes Eisenoxyd kann durch 5—8 Minuten langes Glühen im Porcellantiegel mit dem gleichen Volumen Zinkstaub leicht reducirt werden; die geglühte Masse wird durch verdünnte Schwefelsäure leicht gelöst. Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung von Eisenoxyd neben Thonerde auf maassanalytischem Wege, zur Aufschliessung von Eisenerzen etc.
wiii.

Zur Bestimmung der Thonerde durch Titration von K. J. Bayer (*Zeitschr. anal. Chem.* 25, 180; siehe auch *diese Berichte* XIX Ref. 38). Verfasser wendet jetzt statt Lakmus Phenolphthalein als Indicator an, welches nach seinen Versuchen durch die ausgeschiedene Thonerde nicht mit niedergerissen wird.
wiii.

Modificirtes Verfahren der Sonnenschein'schen Methode zur Bestimmung des Phosphorgehaltes in Eisen und Stahl von N. Huss (*Zeitschr. anal. Chem.* 25, 319—326). Die Versuche des Verfassers zeigen, dass vor der Ausfällung der Phosphorsäure mit Molybdänlösung eine vollständige Zerstörung der organischen Verbindungen erforderlich ist, da sonst die Molybdänsäure reducirt wird, und dass die Gegenwart von freier Salzsäure oder einer grösseren Menge von Chlorammonium neben Salpetersäure die Ausscheidung des Niederschlags von phosphorsaurem Ammoniummolybdat theilweise verhindert. Der Verfasser setzt deshalb der salpetersauren Lösung des Stahls eine derart abgemessene Chlorammoniumlösung zu, dass sie gerade zur Umsetzung in Eisenchlorid und salpetersaures Ammoniak hinreicht. Die Niederschläge von phosphorsaurem Ammoniummolybdat werden nach gelindem Glühen gewogen oder in Am-

moniak gelöst, mit Brom oxydirt und dann erst mit Magnesialösung gefällt. viii.

Bestimmung des Stickstoffs in Steinkohle und Koke von S. Schmitz (*Zeitschr. anal. Chem.* 25, 314). Der Verfasser beschreibt in welcher Weise die Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmungsmethode sich zur Analyse von Steinkohle und Koke verwerthen lässt. viii.

Kritik der directen Methoden zur Bestimmung der Weinsäure in Weinhefen und Weinsteinen von A. Bornträger (*Zeitschr. anal. Chem.* 25, 327—359).

Bestimmung der Arsensäure und Borsäure in Mineralwässern von R. Fresenius (*Zeitschr. anal. Chem.* 25, 202). Verfasser beschreibt das Verfahren (eine Combination bekannter Methoden), welches er zur Bestimmung der genannten Verbindungen bei der Analyse des Kochbrunnens in Wiesbaden angewandt und zweckmässig befunden. viii.

Analyse der Therme von Leuk (Canton Wallis, Schweiz) von G. Lunge und R. E. Schmidt (*Zeitschr. anal. Chem.* 25, 309). Zur Bestimmung der absorbirten Gase wurde das Nitrometer angewandt. Zur Bestimmung der Schwefelsäure wurde das Wasser erst in der Hitze mit Natriumcarbonat in geringem Ueberschuss versetzt, um so die Sulfate des Calciums und Strontiums zu zerlegen, von den gefällten Carbonaten abfiltrirt, im Filtrate die Kieselsäure durch Eindampfen mit Salzsäure abgeschieden und dann erst die Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt, da beim Füllen der Calciumsulfatlösung auch in grosser Verdünnung immer Gyps mittiel. Strontium wurde zunächst mit einer eben genügenden Menge Schwefelsäure gefällt, dadurch zunächst von der Hauptmenge des Calciums getrennt und dann in Form der Nitrate auf gewöhnlichem Wege völlig davon geschieden. Die Resultate der Analyse siehe im Original. viii.

Beiträge zur mikroskopischen Analyse von K. Haushofer (*Sitzungsber. d. Münch. Acad.* 1885 IV, 403). 1. Ueber die Anwendung der concentrirten Schwefelsäure in der mikroskopischen Analyse. Der Verfasser hat das Verhalten einer grossen Anzahl von Metallen und ihrer Salze (Cu, Fe, Zn, Ag, Ni, Co, Sdn, Sb, As, Bo u. s. w.) gegen heisse, concentrirte Schwefelsäure in der Art geprüft, dass er die Krystallform der beim Erkalten der Lösung sich bildenden Krystalle, oder etwaiger krystallisirter Rückstände unter dem Mikroskop bestimmte.

2. Eine mikroskopische Reaction auf Kupfer. Dieselbe gründet sich auf die Fällung des Kupfers in ammoniakalischer Lösung durch Ferrocyankalium, welche bei langsamem Verdunsten des Am-

moniake sich als Krystallsediment ausscheidet und aus dem von Bunsen zuerst beschriebenen Ferrocyanokupferammoniak $\text{FeCy}_3\text{2Cu}_3\text{2NH}+\text{H}_2\text{O}$ besteht. Wenn das Ammoniak vollständig verdunstet, gehen die blassgelben Krystalle in braunrothe über, welche eine Pseudomorphose von Ferrocyanokupfer nach der ersten Verbindung darstellen. viii.

Mikrochemische Methode zur Identifizierung von Silberhaloidsalzen von P. Smith (*Analyst*, July 1886, p. 126). Dieselbe beruht auf der Beobachtung der charakteristischen Krystallform von Silberammoniumchlorid und Silberammoniumbromid. viii.

Neue Methode der mikroskopischen Mineralanalyse von Th. A. Behrens (*Rec. trav. chim.* 1886, V, p. 1—33). In der Abhandlung werden die zur mikroskopischen Mineralanalyse nöthigen Vorbereitungen, das allgemeine Verfahren, ferner die speciellen Vorschriften zur Prüfung auf Ca, K, Na, Li, Ba, Sr, Mg, Al, Mn, S, P, Cl, Fl, Si und Bo sowie auf Wasser beschrieben. Die Details der umfangreichen Arbeit können hier nicht wiedergegeben werden. viii.

Ueber Azotometrie und Azotometer von W. Knop (*Zeitschr. anal. Chem.* 25, 301). Der Verfasser giebt nach einer kurzen Geschichte der azotometrischen Versuche eine eingehende Beschreibung der jetzigen Form seines Azotometers. Der Apparat kann von der Firma Hugerhoff in Leipzig bezogen werden. viii.

Ueber Verbesserungen an Verbrennungsöfen von J. Schober (*Zeitschr. anal. Chem.* 25, 365).

Apparat zum Auswaschen und Trocknen von Niederschlägen bei möglichstem Abschluss der Kohlensäure der Luft von A. Jolles (*Zeitschr. anal. Chem.* 25, 369).

Apparat zur volumetrischen Stickstoffbestimmung von A. Sonnenschein (*Zeitschr. anal. Chemie.* 25, 371).

Ueber einen Thermoregulator mit elektrischem Glockensignal von A. Kalersinszky (*Zeitschr. anal. Chem.* 25, 190).

Berichtigung:

Jahrg. XIX, No. 13, Ref., S. 555, Z. 19 v. o. muss es heissen: »Chlopin« statt Chopin.

Bericht über Patente

von Arthur Lehmann.

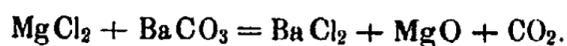
Metalle. Anonyme Aktien-Gesellschaft des Silber- und Bleibergwerks Friedrichsseggen bei Oberlahnstein. Verfahren der Darstellung von Zink und Mangansulfat aus einem Gemenge von Spatheisenstein und Zinkblende. (D. P. 35836 vom 5. December 1885, Kl. 40.) Das Gemenge wird zunächst unter Luftabschluss bei Rothglühhitze calcinirt, dann leitet man einen Luftstrom über die Masse. Durch Auslaugen derselben erhält man Zink- und Manganosulfat in Lösung.

Verein chemischer Fabriken in Mannheim. Verfahren zur Entzinnung von Weissblechabfällen mittelst wasserfreien Salzsäuregases. (D. P. 36205 vom 25. August 1885, Kl. 40.) Die zu entzinnenden Materialien werden bei etwa 400° C. mit wasserfreiem Salzsäuregas behandelt. Es bildet sich Zinnchlorür, das überdestillirt.

Alkallen. Moritz Honigmann in Grevenberg bei Aachen. Verfahren der Conservirung der kupfernen Gefässe beim Eindampfen von Natron- oder Kalilauge und beim Betriebe des Natron dampfkessels. (D. P. 36482 vom 31. December 1885, Kl. 75.) Zum Schutz der Kupferkessel werden in die Lauge Eisen oder ähnliche Metalle, welche aus Kupferlösungen Kupfer ausfällen, eingebracht. Am einfachsten wirft man Bündel von Eisendraht in die Lauge.

Adolf Kayser. Albert Barnes Young und Horace Williams in Buffalo, Grafschaft Erie, Staat New-York. Soda-Process. (D. P. 36386 vom 17. Juni 1885, Kl. 75.) Natriumsulfat wird bei milder Rothglühhitze mit gleichen Aequivalenten Kohlenoxyd und Kohlensäure behandelt, wobei sich Natriumcarbonat bildet und Schwefligsäure nebst Kohlensäure entweichen. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 + \text{CO} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SO}_2 + \text{CO}_2$. Die Temperatur wird unterhalb des Schmelzpunktes des Natriumsulfats und der Soda gehalten. Das Gasgemisch wird durch unvollständige Verbrennung von Generatorgas hergestellt. Die Schwefligsäure wird zur Erzeugung von Sulfat aus Kochsalz nach Hargreaves' Process benutzt.

Alkalische Erden. B. Wackenroder in Cöthen, Anhalt. Neuerungen an dem durch Patent No. 28062 geschützten Verfahren zur Darstellung von Strontium- oder Baryumchlorid u. s. w. (D. P. 36388 vom 4. August 1885, Kl. 75. Zusatz zu D. P. 28062 vom 24. October 1883¹⁾). Wässrige Chlorcalcium- oder Chlormagnesiumlösung wird bis zum Beginn der Zersetzung concentrirt und dann mit Baryumcarbonat versetzt. Es entwickelt sich Kohlensäure. Man steigert die Temperatur auf 200° C., wobei ein Gemisch von Chlorbaryum und Magnesia oder Kalk resultirt, aus dem ersteres ausgelaugt wird:



Eugène François Trachsel in Neath. Verfahren zum Reinigen von krystallisirtem Strontiumhydroxyd. (D. P. 36057 vom 17. November 1885, Kl. 75.) Wesentlich identisch mit E. P. 757/1885. Siehe diese Berichte XIX, Ref. S. 421.

Thonwaaren. Johann Gottfried Müller jr. in Schöneberg b. Berlin. Verfahren zum Verzieren von glasirtem Porzellan mit erhabener Emaille. (D. P. 36305 vom 7. Januar 1886, Kl. 80.) Glasirtes Porzellan in der Muffel mit erhabenen Emailen zu versehen, bietet eine Schwierigkeit dar, welche darin besteht, dass sich die Emailen mit der Glasur verbinden, diese zum Schmelzen bringen und nun, da sie keine feste Unterlage haben, in einanderfließen. Um dies zu verhindern, werden nach dem vorliegenden Verfahren zuerst erhabene Contouren aus feuerfester Porzellanfarbe auf die Glasur aufgebracht, was in der Regel durch Umdruck geschieht. In die von den Contouren begrenzten Felder werden die leichtflüssigen Emailen eingetragen. Man brennt dann die decorirten Gegenstände in der Muffel bei Glanzgoldtemperatur so lange, bis die Emailen klar erscheinen, und kühlt hierauf die Muffel schnell ab. Es hat sich dann zwar auch die Emaille mit der Glasur verbunden, doch sind die Contouren aus feuerfester Porzellanfarbe in die Glasur eingesunken und haben so das Ineinanderlaufen der Emailen verhindert. Die Emaille erhält eine runde, nach den Contouren hin abfallende Oberfläche.

Dünger, Phosphate. Freiherr von Stein in Gr. Kochberg b. Rudolstadt a. S. Verfahren zur Darstellung eines Blutdüngers. (D. P. 36094 am 11. Juli 1885, Kl. 16.) Das Blut wird mit saurem phosphorsaurem Kali durchgearbeitet und dann mit soviel Pottasche oder Melasseschlempe-Asche versetzt, dass das saure phosphorsaure Kali in neutrales Salz verwandelt wird. In die Masse wird

¹⁾ Diese Berichte XVIII, Ref. S. 390.

Chilisalpeter und Blutmehl eingerührt. Die Mischung wird zum Trocknen ausgebreitet und dann mit einem Gemenge aus Dextrin, calcinirtem Kaliummagnesiumsulfat und kaltwasserlöslichem Natriumsilicat trocken gemischt und hierauf gut getrocknet. Der Dünger ist hauptsächlich zum Samendünger bestimmt und soll an vorher mit Dextrin präparirten Samenkörnern gut haften.

Luigi Imperatori in Düsseldorf. Verfahren zur Gewinnung von Alkaliphosphaten aus Schmelzen von Thomaschlacken oder sonstigen Kalkphosphaten mit Alkalisulfaten und Kohle. (D. P. 35666 vom 23. April 1885, Kl. 16.) Schmilzt man Thomasschlacke oder sonstige Kalkphosphate mit schwefelsaurem Kali oder schwefelsaurem Natron und Kohle und laugt die Schmelze aus, so findet man in der Lösung nur Spuren von phosphorsauren Alkalien. Wird dagegen die Schmelze vor dem Auslaugen mit Kohlensäure behandelt, so geht der grösste Theil der Phosphorsäure in Lösung, indem der in der Schmelze enthaltene Aetzkalk und ein Theil des Schwefelcalciums durch die Kohlensäure in Carbonat übergeführt und dadurch unschädlich gemacht werden. In der practischen Ausführung kann man die mit Natriumsulfat und Kohle erhaltene Schmelze mit gasförmiger Kohlensäure behandeln oder mit trockenem Natriumbicarbonat mischen und erwärmen oder mit concentrirter Lösung von Natriumbicarbonat zu einem Brei einrühren, in welchen noch Kohlensäure eingeleitet wird. Man erhält dann beim Auslaugen der Schmelze Dinatriumphosphat und Soda, die durch Krystallisation getrennt werden.

Luigi Imperatori in Düsseldorf. Verfahren zur Gewinnung von Natrium- oder Kaliumphosphat aus Ferrophosphor. (D. P. 35623 vom 30. August 1885, Kl. 18; Zusatz zu D. P. 34412¹⁾ vom 5. Februar 1885.) Der Erfinder verwendet statt des Alkalisulfats jetzt besonders Carbonat oder auch Chlorid und benutzt für diesen Process eine Bessemer-Birne, deren Boden er mit den Alkalisalzen ausstampft, worauf er dann das flüssige Ferrophosphor einlaufen lässt. Indem der alkalische Boden schmilzt, tritt auch Luft in das Gemisch; nach kurzer Einwirkung derselben ist die Reaction beendet. Die Masse setzt sich ab, so dass man zuerst das Natriumphosphat und dann das Eisen abstechen kann.

Baron M. von Maltzan in Doberan (Mecklenburg). Verfahren zur Verarbeitung von Kalk oder kohlensauren Kalk enthaltenden Phosphaten. (D. P. 36366 vom 23. Juni 1885, Klasse 16.) Der freie Kalk oder der kohlensaure Kalk werden in Sulfat übergeführt, indem man die Phosphate mit Wasser und Schweflig-

¹⁾ Diese Berichte XIX, Ref. 190.

säure behandelt, die Masse eventuell zusammen mit der darüberstehenden Flüssigkeit zur Trockne bringt und im Luftstrom zweckmässig unter gleichzeitiger Verwendung von Wasserdampf glüht.

Enthalten die Rohphosphate Eisen oder dergl., so werden sie zur Bildung von Calciumsulfat (wie oben) und zur Abscheidung des Eisens zunächst nach D. P. 32096¹⁾ oder wie oben mit Schwefligsäure behandelt. Die Masse wird hierauf erst unter Luftabschluss und dann unter Luftzutritt eventuell unter Verwendung von Wasserdampf ge- glüht. Bei diesem Verfahren soll aus dem Calciumsulfat durch Glühen bei Luftabschluss Schwefelcalcium entstehen und dieses soll das Eisenphosphat zersetzen. Bei Glühen unter Luftzutritt wird dann das Eisen in Eisenoxyd übergeführt.

Man kann bei diesem Verfahren vor oder nach der Behandlung mit Schwefligsäure oder vor dem Glühen eine dem Eisenphosphat äquivalente Menge von Alkalichlorid hinzusetzen, wodurch das Eisenphosphat beim Glühen in Chlorid und dieses in Eisenoxyd übergeführt wird.

Baron M. von Maltzan in Doberan (Mecklenburg). Neuerung bei dem Verfahren zur Verarbeitung unreiner Rohphosphate. (D. P. 36374 vom 18. November 1885, Kl. 16; Zusatz zu D. P. 32096¹⁾ vom 6. Januar 1885.) Die Aetzkalk oder Calciumcarbonat enthaltenden Rohphosphate werden nach dem Hauptpatent bei 400° C. mit Schwefligsäure behandelt und dann einer Oxydation unterworfen. Die Oxydation soll nun fortfallen. Dafür werden die mit Schwefligsäure behandelten Rohphosphate auf Präcipitat (Dicalciumphosphat) verarbeitet, indem man die eine Hälfte mit soviel Mineralsäure versetzt, dass alle Phosphorsäure in Lösung geht und dann die andere Hälfte hinzugeibt, wodurch die gesammte Phosphorsäure in Dicalciumphosphat übergeführt wird. Das Verfahren kann auch auf nach D. P. 36366 vorbehandelte Rohphosphate Anwendung finden. Man kann ferner die Reaction in der Weise ausführen, dass man das ganze Rohphosphat direct mit der zur Bildung von Dicalciumphosphat erforderlichen Menge Säure behandelt. Schliesslich kann man auch die Kalkphosphate auf Bimagnesiumphosphat verarbeiten, indem man sie untergleichzeitigem oder nachfolgendem Zusatz von Magnesiumsulfat mit Schwefligsäure sättigt und die Lösung mit Magnesia, Magnesiumhydroxyd, Magnesiumcarbonat oder Magnesiumtriphosphat fällt. Nach einem weiteren Zusatzpatente (D. P. 36380 vom 31. December 1885, Klasse 16.) kann die zur Vorbehandlung der Aetzkalk enthaltenden Rohphosphate dienende Schwefligsäure durch Schwefelwasserstoff oder

¹⁾ Diese Berichte XVIII, Ref. 466.

durch solchen enthaltende Gase ersetzt werden, indem man aus dem Aetzkalk durch Schwefelwasserstoff Sulfide bildet und diese durch Glühen bei Luftzutritt in Calciumsulfat überführt.

Baron M. von Maltzan in Doberan (Mecklenburg). Verfahren zur Entfernung von Eisen und Mangan aus Alkaliphosphaten. (D. P. 36364 vom 21. April 1885, Klasse 16.) Zur Ueberführung von Calciumphosphaten in Alkaliphosphate werden die ersteren nach bekanntem Verfahren mit Alkalisulfatlösung und Schwefligsäure oder Salzsäure behandelt. Die erhaltene Lösung wird nach diesem Verfahren von Eisen und Mangan befreit, indem man sie eindampft, den Rückstand in überhitztem Wasserdampf eventuell unter Luftzutritt glüht und aus der Schmelze durch Auslaugen eine reine Lösung von Trialkaliphosphat erhält.

Sprengstoffe. Deutsche Sprengstoff-Actiengesellschaft in Hamburg. Verfahren zur Herstellung einer feinkörnigen Nitrocellulose. (D. P. 36061 vom 3. October 1885, Kl. 78.) Zur Herstellung einer Nitrocellulose von sehr feinen, glatten und dichten Körnern haben sich die harten, cellulosereichen (knochenartigen) Fruchtkerne und Fruchtschalen der Palmen, besonders aber die als »Steinüsse« bekannten Früchte der *Phytelephas makrocarpa* brauchbar erwiesen. Die zerkleinerten Früchte oder deren Abfülle werden mit alkalischer Lauge ausgekocht und gut mit Wasser gewaschen. Man erhält eine fast ganz reine Cellulose, die bei 100° getrocknet und in möglichst luftdicht schliessenden Behältern aufbewahrt wird. Das Mehl nitriert sich leicht mit dem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure und nimmt dabei die gewünschte sehr feinkörnige, flugsandartige Form und grosse Glätte an.

Petroleum und Paraffin. Adolf Faulbaum in Halle a. Saale. Verfahren der Behandlung von Mineralölen in der Siedehitze mit Schwefligsäure, um dieselben zu entschwefeln und geruchlos zu machen. (D. P. 36765 vom 1. December 1885, Kl. 23.) In die auf mindestens 300° C. erhitzten Mineralöle leitet man solange Schwefligsäure ein, bis die letztere in den Destillaten auftritt. Die in den Mineralölen enthaltenen Farbstoffe und Schwefelverbindungen werden hierdurch zersetzt. Nach beendeter Einwirkung der Schwefligsäure destillirt man die Mineralöle mit überhitztem Wasserdampf schnell über.

Chemische Fabriks-Actien-Gesellschaft in Hamburg. Neuerung an dem Verfahren zur Verwerthung der Abfallsäure der Theer- und Mineralölfabriken. (D. P. 36372 vom 17. October 1885, Kl. 23. Zusatz-Patent zu No. 34947 vom 26. Juli

1885.¹⁾ Die Abfallsäure, welche bei dem Reinigen der leichten Oele des Braunkohlentheers und der Mineralöle, wie Petroleum, Solaröl u. dergl., mit concentrirter Schwefelsäure entsteht, zeigt ähnliche Eigenschaften wie die beim Waschen der leichten Steinkohlentheeröle erhaltene Säure und lässt sich daher in ähnlicher Weise, wie im Hauptpatent beschrieben, verarbeiten. Sie wird mit Wasser verdünnt, wodurch sie sich in zwei Schichten trennt. Die untere Schicht ist verdünnte unreine Schwefelsäure, welche man, wenn sie als freie Säure Verwendung finden soll, durch Waschen mit phenolartigen Körpern (Creosot, Carbolsäure) entfärbt. Will man dagegen die verdünnte Schwefelsäure auf Salze verarbeiten, besonders auf Ammoniumsulfat, so setzt man zuerst Theerbasen (Anilin, Pyridin, Chinolin) oder rohe Leichtöle des Steinkohlentheers, welche diese Basen enthalten, und sodann Ammoniak hinzu. Es gehen dann die Verunreinigungen der Säure an die Theerbasen, so dass man in Auflösung handelsreines Ammoniumsulfat erhält.

Die obere Schicht wird mit grösseren Mengen Wasser ausgezogen, wobei Sulfosäuren in Lösung gehen und Kohlenwasserstoffe zurückbleiben. Die letzteren stehen den hochsiedenden Theerölen nahe. Aus den Ammoniaksalzen der Sulfosäure lassen sich durch trockene Destillation Kohlenwasserstoffe gewinnen.

Fettindustrie und Seife. Mathieu Julien und Maximilian Blumsky in Odessa. Apparat zur Destillation von Fettsäuren und anderen Producten mittelst überhitzten Dampfes. (D. P. 35619 vom 19. Juli 1885, Kl. 23.) Der Destillationskessel wird von aussen direct beheizt und enthält im Inneren ein Röhrensystem, das zum Theil aus dem Kessel austritt und in dem äusseren Theil von den den Kessel umspülenden Feuergasen geheizt werden kann. Man lässt überhitzten Wasserdampf in das Röhrensystem eintreten und den Dampf solange ins Freie entweichen, bis die im Kessel enthaltenen Fettsäuren passend erhitzt sind. Dann lässt man den Dampf durch sich an das genannte Röhrensystem anschliessende durchlöchernte Röhren direct in die Fettsäuren einströmen. Man ist durch diese Anordnung im Stande, die Destillation mit Dampf durchzuführen, der um eine gewünschte Zahl von Graden heisser ist, als die Fettsäuren, ohne dass im Apparat eine Condensation von Wasser eintritt.

Chr. P. Andersen in Kopenhagen, Dänemark. Seife, um befleckte oder verschossene Kleidungsstücke zu reinigen und denselben die ursprüngliche Farbe wiederzugeben. (D. P. 36043 vom 12. Juni 1885, Kl. 8.) Die Seifenmasse besteht

¹⁾ Diese Berichte XIX, Ref. S. 276.

aus einer mit Wasser eingekochten Mischung von Seife, Quillajarinde und Hämäteïn (d. i. der durch Vermischen von Hämatoxylin mit Ammoniak und Oxydation an der Luft entstehende Farbstoff.)

Farbstoffe und Farben. Edward Vincent Gardner in Parish of Marylebone (Middlesex, England). Apparat zur Erzeugung des bei der Bleiweissfabrikation angewendeten Säuregemisches. (D. P. 36319 vom 22. Mai 1885, Kl. 22.) Zum Mengen von Kohlensäure, Luft, Wasserdampf und einem Säuregemisch (Essigsäure und Salpetersäure) dient ein injectorartiger Apparat, bei welchem ein Dampfrohr von einem zweiten Rohr umgeben wird, welches einerseits mit dem Zuflussrohr für Luft und Kohlensäure communicirt und in welches die Säure einströmt, sodass dieselbe durch den Wasserdampfstrahl verdampft und innig mit der angesaugten Kohlensäure und Luft gemischt wird.

Wilhelm Kubel in Holzminden. Verfahren zur Herstellung von Bleiweiss aus Bleioxyd mit Hilfe von Magnesiumacetat. (D. P. 36764 vom 27. November 1885, Kl. 22.) Magnesiumacetat verwandelt Bleioxyd, z. B. fein gepulverte Bleiglätte, rasch in Bleioxydhydrat, löst dieses und giebt damit eine alkalische Lösung. Beim Einleiten von Kohlensäure bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction wird alles Blei als Bleiweiss gefällt, das nicht krystallinisch, leicht zerreiblich und gut deckend ist. Man wendet zweckmässig eine aus verdünnter Essigsäure und Magnesiumcarbonat bereitete Lösung an, welche 20 bis 10 pCt. des krystallisirbaren Salzes $Mg(C_2H_3O_2)_2 + 4H_2O$ enthält und ein spezifisches Gewicht von 1.0762 bis 1.0377 hat. Auf 1 Theil des festen Acetats nimmt man 1 bis $1\frac{1}{2}$ Theile Bleioxyd und erwärmt die Mischung, bis die Farbe derselben weiss geworden. In die klare oder nur wenig trübe Lösung leitet man Kohlensäure ein. Das sich gut absetzende Bleiweiss wird filtrirt, gewaschen und getrocknet. Die Lösung wird, wenn nöthig, passend concentrirt und dann von Neuem benutzt.

Farbfabrik vorm. Brönnner in Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung eines orseillerrothen Azofarbstoffes. (D. P. 36757 vom 27. August 1885, Kl. 22. Zusatz zum Patent No. 22547 vom 5. Juli 1882.¹⁾) Der orseillerrothe Azofarbstoff wird durch Combination der nach dem Haupt-Patent erhaltenen schwer löslichen β -Naphthylaminmonosulfosäure mit *p*-Diazonitrobenzol erhalten. Die in Frage stehende β -Naphthylaminmonosulfosäure ist diejenige, welche durch Kochen ihrer Diazoverbindung mit verdünnten Säuren die Schaeffer'sche β -Naphtholmonosulfosäure giebt. — Bei der Darstel-

¹⁾ Diese Berichte XVI, S. 1517.

lung verfährt man wie folgt: 13.8 kg *p*-Nitranilin werden in 1500 L Wasser und 50 kg Salzsäure von 20 pCt. aufgelöst und mit 28 kg Natriumnitritlösung von 25 pCt. in die Diazoverbindung umgewandelt. Letztere lässt man in eine Auflösung von 24.5 kg β -naphthylaminsulfosaurem Natrium in 500 L Wasser einlaufen. Hierauf wird die Lösung einige Stunden umgerührt, wobei die Bildung des Farbstoffes erfolgt. Nach 24stündigem Stehen wird mit Soda neutralisirt, auf 80° angewärmt und mit heisser Kochsalzlösung ausgesalzen. Der Farbstoff wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung geschwefelter Naphtole und von Azofarbstoffen durch Einwirkung derselben auf Diazoverbindungen. (D. P. 35788 vom 18. October 1885, Kl. 22.) Erhitzt man 2 Moleküle Naphtol mit einem Molekül Schwefel an sich oder zweckmässig unter vorsichtigem Zusatz von Bleioxyd auf 160° bis 180°, so bilden sich unter lebhafter Entwicklung von Schwefelwasserstoff bezw. bei Anwendung des Bleioxyds von Wasserdämpfen geschwefelte Naphtole. Die Schmelzen werden mit Natronlauge gelöst: aus der mit heissem Wasser verdünnten und filtrirten Lösung werden die geschwefelten Naphtole mit Salzsäure oder Essigsäure ausgefällt, filtrirt, gepresst und getrocknet. Während das aus α -Naphtol bereitete, sogenannte α -Naphtolsulfid, nicht krystallisirt erhalten werden konnte, krystallisirt das sogenannte β -Naphtolsulfid aus Alkohol, Eisessig und Benzol und hat den Schmelzpunkt 214° (uncorrigirt). Die genaue Zusammensetzung der Producte ist noch nicht ermittelt und wird zunächst als $(C_{10}H_6.OH)_2S$ angenommen. Die Naphtolsulfide verbinden sich in alkalischer Lösung auf 1 Molekül mit 1 Molekül Diazoverbindung zu Azofarbstoffen. Das α -Naphtolsulfid liefert braune bis braunviolette, das β -Naphtolsulfid orange bis blaurothe Farbstoffe. Die wichtigsten Farbstoffe der Reihe leiten sich vom β -Naphtolsulfid ab, indem dies mit Diazobenzolparasulfosäure zu einem rothorange-n Farbstoff, mit α -Diazonaphtalinsulfosäure zu einem blaurothen Farbstoff und mit β -Diazonaphtalinsulfosäure zu einem schön pouceurothen Farbstoff combinirt wird. Die Farbstoffe lösen sich verhältnissmässig leichter, als die entsprechenden aus den Naphtolen erhaltenen, sie schlagen sich langsam auf Wolle nieder und widerstehen dem Waschen mit Seife.

Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung eines neuen Thioparatoluidins sowie von Azofarbstoffen mittelst desselben. (D. P. 35790 vom 7. November 1885, Kl. 22.) Man erhitzt 100 kg Paratoluidin mit 28 kg Stangenschwefel bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung auf 175 bis 185° während etwa 24 Stunden. Man treibt überschüssiges Paratoluidin mit Dampf ab,

vertheilt die Schmelze gut in concentrirter Salzsäure und giesst hierauf in viel kaltes Wasser, wobei sich das neue Thioparatoluidin vollständig als schwefelgelbes Pulver abscheidet, während das neben demselben entstandene bekannte Thioparatoluidin von Merz und Weith (diese Berichte Bd. IV S. 393) sowie Verunreinigungen gelöst bleiben. Das neue Thioparatoluidin, $(C_7H_7 \cdot NH_2)_2 S$, ist in Wasser nahezu unlöslich, sein Schmelzpunkt liegt bei 175° (uncorrigirt) und sein salzsaures Salz wird beim Kochen mit Wasser in Säure und Base gespalten. Beim Behandeln der salzsauren Lösung mit salpetrigsaurem Natron in der Kälte wird nur eine Amidogruppe diazotirt. Die erhaltene Diazoverbindung wird in alkalischer Lösung mit naphtholsulfosaurem und in Lösung von essigsäurem Natron mit naphthylaminsulfosaurem Alkali zu Azofarbstoffen combinirt. Der mit β -Naphthol-*A*-Disulfosäure (*R*-Säure) erhaltene Farbstoff färbt blauroth, der mit Naphthionsäure bereitete färbt braun. Die Farbstoffe gehen beim Ausfärben sehr langsam an die Wolle und geben waschechte Farben. Das bekannte Thioparatoluidin giebt beim Diazotiren eine Tetrazo-Verbindung und diese liefert Disazofarbstoffe, welche auch in der Farbe von den angeführten abweichen, vgl. D. P. 34299, Dahl & Co.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verwendung von Thiodiphenylamin und dessen Methyl- und Aethyl-derivaten bei dem im Patent No. 27789 geschützten Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen. (D. P. 36318 vom 29. December 1885, Kl. 22. II. Zusatz-Patent zu No. 27789 vom 18. December 1883 ¹⁾). Eine Mischung von 1 kg Tetramethyldiamidobenzophenon, 1 kg Thiodiphenylamin, 0.5 kg Toluol und 0.6 kg Phosphoroxchlorid wird unter zweimaligem Umrühren während etwa 24 Stunden bei 20 bis 30° C. sich selbst überlassen. — Man laugt die schliesslich erstarrte Masse zuerst wiederholt mit kaltem und dann mit kochendem Wasser aus, bis der Farbstoff mit blauer Farbe in Lösung zu gehen beginnt, behandelt darauf den Rückstand mit Toluol und extrahirt schliesslich mit Alkohol. — Die alkoholischen Auszüge hinterlassen nach dem Abdestilliren des Alkohols den Farbstoff in Form eines kupferglänzenden, direct verwendbaren Productes, das sich leicht in Alkohol, schwieriger und unvollständig in reinem, siedendem Wasser löst. — Zur Darstellung eines völlig wasserlöslichen Farbstoffes trägt man zweckmässig die alkoholischen Auszüge in viel siedendes Wasser ein, filtrirt, fällt mit Kochsalzlösung, wäscht den Niederschlag vollständig mit kaltem Wasser aus und trocknet. Der Farbstoff färbt blaugrün. Seine wässrigen Lösungen werden durch Mineralsäuren gefällt. — Ein ähnliches Product wird durch Conden-

¹⁾ Diese Berichte XVII, Ref. 339. — Diese Berichte XVIII, Ref. 40.

sation des Tetraäthyldiamidobenzophenons mit dem Thiodiphenylamin erhalten. — Aus Methyl- oder Aethylthiodiphenylamin erhält man indigblaue Farbstoffe.

Lothar Heffter in Moskau. Verfahren zur Herstellung von trockenem Alizarin, welches mit Wasser zu Brei von der Natur des Alizarins en pâte zerfällt. (D. P. 36289 vom 2. December 1885, Kl. 22.) Das Alizarin en pâte oder das halbfleuchte Alizarin, wie es aus der Filterpresse kommt, wird mit soviel Alkali, z. B. kaustischem Natron, versetzt, bis die in ihm enthaltenen Säurereste neutralisirt sind und das Alizarin etwas bräunlich wird. Dann versetzt man es mit einer organischen Säure, besonders Essigsäure, bis zum Wiedererscheinen der gelben Farbe des Alizarins und fügt ausserdem noch 2 bis 8 pCt. eines in Wasser löslichen Salzes, wie Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium, Kaliumsulfat, hinzu. Die Masse wird ungespresst bei nicht über 70° C. getrocknet. Sie bildet eine leichte, poröse, stückige Masse, welche mit Wasser angerührt von selbst in einen Brei zerfällt, der die Eigenschaften und die Färbekraft des Alizarins en pâte besitzt, während das ohne die angeführten Vorsichtsmaassregeln direct getrocknete Alizarin beim Anrühren mit Wasser nicht den feinvertheilten Zustand annimmt und bedeutend an Färbekraft verloren hat.

Richard Julius Petri in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines grünen Farbstoffes durch Nitriren des Liebermann'schen Phenolfarbstoffes. (D. P. 36760 vom 21. October 1885, Kl. 22.) 10 g Phenol werden in 10 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst und 40 g Nitrosylschwefelsäure (bereitet durch Auflösen von 5 g Natriumnitrit in 100 g kalter, concentrirter Schwefelsäure) langsam unter Umschütteln zugesetzt, so dass die Temperatur nicht über 50° C. steigt. Das erhaltene dunkelblaue Gemenge wird nach dem Abkühlen in 1½ L. Wasser gegossen. Der ausgefällte rothbraune Farbstoff wird abfiltrirt, durch Absaugen möglichst von Schwefelsäure befreit und dann in kalte, rauchende Salpetersäure eingetragen. Unter Entweichung rother Dämpfe entsteht eine rothbraune Lösung. Diese Lösung wird in viel Wasser eingegossen. Der neue Farbstoff fällt in voluminösen, grünen Flocken aus. Dieselben werden abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Das so erhaltene grüne Product ist in Alkohol, Aether und Wasser löslich und in diesen Lösungen für Färbereizwecke direct verwendbar.

Anstriche. Otto Sauer in Berlin. Verfahren und Apparat, um Oele, besonders Palmöl, in Firniss überzuführen. (D. P. 36368 vom 23. August 1885, Kl. 22.) Für die Firnissbereitung werden ein Nebel von Wasserstoffsperoxyd und ein Nebel von Chlorzinklösung mittelst zweier Zerstäuber in einen erwärmten Luftstrom

eingblasen, und dieser Luftstrom wird in eine warme Mischung von Palmöl mit einer 5procentigen Lösung von Ozokerit in Paraffinöl eingeführt, wobei man diese Mischung gut durchrührt.

Aetherische Oele und Harze. August Seibels in Berlin. Verfahren zur Herstellung eines »Bolivia« genannten Gemisches von Perubalsam und Sesamöl unter gleichzeitiger Abscheidung des schwarzen Harzes aus dem Balsam. (D. P. 36290 vom 5. December 1885, Kl. 22.) Man mischt Perubalsam mit dem gleichen Gewicht Sesamöl, erwärmt, schüttelt durch und lässt einige Zeit stehen. Es hat sich dann das den Balsam dunkel färbende schwarze Harz abgeschieden und fest an Boden und Seitenwände des Gefässes angesetzt und zugleich eine klare und helle Lösung von gereinigtem Perubalsam in Sesamöl gebildet, die sich abgiessen lässt und für Parfümeriezwecke bei Seifen, Pomaden, Haarölen u. dgl. Verwendung findet. Bei der Benutzung für Seifenfabrikation lässt sich das Sesamöl mit verseifen.

Zucker. Champy & Fils in Antwerpen. Behandlung des Topinamburs mit Schwefligsäure zur Traubenzuckerfabrikation, für Brennerei- und Brauereizwecke u. dergl. (D. P. 35825 vom 14. November 1885, Kl. 6.) Der zerkleinerte Topinambur oder der Saft desselben wird bei 100° in geschlossenen Gefässen mit Schwefligsäuregas behandelt. Nach beendeter Reaction wird die gelöste Schwefligsäure ausgetrieben. Durch die Einwirkung der Schwefligsäure wird eine Klärung, Reinigung und Entfärbung des Saftes erreicht, zugleich werden die Nutzbestandtheile des Topinamburs, das Levulin und Inulin, in Zucker (Levulose) übergeführt und so zur directen und schnellen Gährung geeignet gemacht.

Friedrich Napravil und Franz Herles in Swolenowes, Böhmen. Reinigen und Weichmachen der bei der Zuckerfabrikation verwendeten Filtergewebe in heisser Zuckerlösung. (D. P. 35908 vom 19. December 1885, Kl. 89.) Durch das Waschen mit heisser Zuckerlösung werden Kalk und Kalksaccharat aus den Tüchern der Filterpressen entfernt und die Tücher weniger angegriffen, als dies bei dem jetzt üblichen Waschen mit Wasser und Säure der Fall ist.

Gährungsgewerbe. Carl Pieper in Berlin. Verfahren, Kartoffeln und Rüben mit heisser Luft zu kochen. (D. P. 36291 vom 8. December 1885, Kl. 6.) Die in der Spiritusfabrikation zu verarbeitenden Früchte werden durch Ueberleiten eines Stromes erhitzter Luft garkochend und von einem Theil des darin enthaltenen Wassers befreit. Es lassen sich hierdurch auch aus wasserreichen Kartoffeln genügend concentrirte Maischen gewinnen.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Calorimetrische Untersuchungen. IX. Ueber den Wärmewerth der Homologen des Phenols. — X. Wärmewerth der Methylgruppen in den homologen Phenolen von F. Stohmann (*Journ. pr. Chem.* N. F. 34, 311—327). Die Verfasser haben die Verbrennungswärme, zum Theil auch die Schmelzwärme, einiger Homologen des Phenols bestimmt. Die Resultate sind im Folgenden zusammengestellt:

Orthokresol, flüssig	883.008 Cal.
" fest	879.758 >
Metakresol, flüssig	880.956 >
Parakresol, flüssig	882.900 :
" fest	880.441 >
Orcin, fest	824.724 >
Orthoxylenol, fest	1035.434 :
Metaxylenol, flüssig	1037.499 >
Paraxylenol, fest	1035.638 >
Pseudocumenol, fest	1191.451 >
Carvacrol, flüssig	1354.819 >
Thymol, flüssig	1353.750 >
" fest	1349.982 >

Die kleinen Unterschiede, welche die Verbrennungswärmen der Isomeren unter diesen Verbindungen zeigen, glaubt der Verfasser auf Zufälligkeiten zurückführen zu dürfen. Er schliesst, dass die Verbrennungswärme der nur durch Stellungsisomerie verschiedenen Körper gleich sei. — Da man die Verbrennungswärme des gewöhnlichen Phenols im flüssigen und im festen Zustande kennt, so kann man in jedem einzelnen Falle berechnen, um wie viel die Verbrennungswärme durch den Eintritt einer Methylgruppe erhöht wird. Es ergibt sich, dass diese Erhöhung in allen Fällen als gleichgross angenommen werden kann; sie beträgt im Mittel 156.356 Cal. mit Schwankungen

zwischen 155 und 157 Cal. etwa. Der Mittelwerth stimmt sehr genau mit demjenigen, der sich bei den Homologen des Methylalkohols ergeben hat (*diese Berichte* XVIII, Ref. 594). — Bemerkenswerth ist, dass die Verbrennungswärme durch jedes Methyl um denselben Betrag vermehrt erscheint, sowohl in den Xylenolen und dem Camenol, welche zwei oder drei Methylgruppen im Benzolkern, als auch in dem Thymol und dem Carvacrol, welche die Isopropylgruppe enthalten. — Die Verbrennungswärme des Carvols, welches leicht in das isomere Carvacrol übergeht, beträgt 1374.750 Cal. Bei der Umwandlung in Carvacrol werden daher rund 20 Cal. frei.

Horstmann.

Dissociation und Contactwirkung von A. Irving (*Chem. News* 54, 179). Verfasser sucht vom Standpunkte der kinetischen Gastheorie aus die Thatsache zu erklären, dass poröse, feste Körper (Platin, platinirter Asbest etc.) durch sogenannte Contactwirkung eine Reaction zwischen Gasen hervorzurufen vermögen, welche unter gewöhnlichen Umständen nicht eintritt (z. B. zwischen Sauerstoff und Ammoniak oder Schwefeldioxyd etc.). Er nimmt an, dass die Gas-moleküle in Folge der zahlreicheren Stösse an die grosse Oberfläche des porösen Körpers, vielleicht auch durch die Reibung an dieser Oberfläche, mehr als sonst in schwingende oder rotirende Bewegung gerathen, auf Kosten der translatorischen Bewegungen. Daher soll die Dissociation einzelner Moleküle schon bei niedrigeren Temperaturen beginnen, oder diese Moleküle wenigstens der chemischen Einwirkung leichter zugänglich sein als gewöhnlich.

Horstmann.

Ueber die Natur der Lösung von W. A. Tilden (*Chem. News* 54, 181). Ueberblick über die wichtigsten Erscheinungen bei der Auflösung fester Körper in Flüssigkeiten und deren Erklärung.

Horstmann.

Specifische Wärme homologer Reihen flüssiger Kohlenstoffverbindungen von Robert Schiff (*Ann. Chem. Phys.* 234, 300). Zu den Messungen des Verfassers diente eine Platinflasche, welche im Grundriss die Gestalt eines Kreuzes hatte. In dieser Flasche wurden die zu untersuchenden Flüssigkeiten erhitzt und in das mit Wasser gefüllte Calorimeter gebracht, wo sie durch die grosse Oberfläche sehr rasch ihre Wärme abgaben. Die Ausführung der Beobachtungen im Einzelnen und die Reindarstellung des Untersuchungsmaterials ist eingehend beschrieben. Die Erhitzung geschah auf verschiedene Temperaturen zwischen circa 70 und 140°, bis zu angemessener Entfernung vom Siedepunkte. Aus der beobachteten mittleren Wärmecapacität wurde die wahre specifische Wärme als Function der Temperatur berechnet. Es ergab sich, dass in allen Fällen die Abhängigkeit von der Temperatur durch eine lineare Gleichung dargestellt werden kann. Die Temperaturcoefficienten dieser Gleichun-

gen finden sich für alle Glieder einer homologen Reihe, sammt den zugehörigen Isomeren, gleich gross, und die zweite Constante bleibt wenigstens innerhalb gewisser Gruppen homologer und isomerer Verbindungen unverändert. Die erhaltenen Resultate sind im Folgenden übersichtlich zusammengestellt:

	Specifische Wärme bei t°
Alle Fettsäureester $C_nH_{2n}O_2$	0.4416 + 0.00088 t
Benzoësäure-Methyl	0.3630 + 0.00075 t
» Aethyl	0.3740 + 0.00075 t
» Propyl	0.3830 + 0.00075 t
Methylphenat)	
Methylkresolat)	0.4054 + 0.00086 t
Methylxylonat	0.4170 + 0.00086 t
Aethylphenat)	
Propylphenat)	0.4288 + 0.00086 t
Aethylkresolat)	
Benzol, Toluol, <i>m</i> - und <i>p</i> -Xylol	0.3834 + 0.001043 t
Aethylbenzol, Pseudocumol, Mesitylen	0.3929 + 0.001043 t
Propylbenzol, Cymol	0.4000 + 0.001043 t
Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure	0.4440 + 0.001418 t
Isobuttersäure, Valeriansäure	0.4352 + 0.001418 t
Ameisensäure	0.4966 + 0.000709 t
Isoamylalkohol	0.5012 + 0.0027 t

Von der angegebenen Regel macht hiernach nur die Ameisensäure eine Ausnahme; der Temperaturcoefficient derselben ist nur halb so gross als bei den übrigen Fettsäuren. — Unter eine einzige Gleichung lassen sich die Resultate bezüglich aller untersuchten Fettsäureester (27 an der Zahl mit Moleculargewichten zwischen 88 und 172, darunter auch mehrere Formiate) zusammenfassen. Die übrigen homologen Reihen mit den zugehörigen Isomeren zerfallen in Gruppen mit gleichen Constanten; die Gruppierung erscheint jedoch ohne Zusammenhang mit sonstigen Eigenschaften. — Von der Reihe der Alkohole ist bisher nur der Isoamylalkohol mit hinlänglicher Genauigkeit untersucht. — Bemerkenswerth ist, dass für Aethylacetat und für Benzol die Temperaturcoefficienten der specifischen Wärme im flüssigen Zustande nach der vorliegenden Untersuchung fast genau ebensogross sind als für die Dämpfe derselben Substanzen nach E. Wiedemann's Bestimmung (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 2. 195). — Für die meisten der untersuchten Fettsäureester hat Elsässer (*Ann. Chem.* 218, 302) das specifische Gewicht und Pawlowsky (*diese Berichte* XV, 2460) die kritische Temperatur bestimmt. Diese Daten hat der Verfasser benutzt, um die specifischen Wärmen auch bei gleichen Bruchtheilen der

kritischen Temperaturen zu vergleichen: er findet dieselben unter diesen Bedingungen bei allen Fettsäureestern gleich gross, wenn man sie auf gleiche Volume bezieht, während sie bei gleichen Temperaturen nach gewöhnlicher Scale für gleiche Gewichte gleich gross sind, wie oben gezeigt ist. — In einem Anhang wendet sich der Verfasser noch gegen Arbeiten auf demselben Gebiete von P. de Heen und von M. von Reiss, soweit diese mit seinen Resultaten im Widerspruch sind.

Horstmann.

Verdampfungswärmen homologer Kohlenstoffverbindungen von Robert Schiff (*Ann. Chem.* 284, 338). Die Versuchsanordnung, welche der Verfasser zur Bestimmung der Verdampfungswärme anwendete, sollte namentlich bezwecken, die Abgabe der Wärme an das Calorimeterwasser möglichst zu beschleunigen und die Condensation des Dampfes vor dem Eintritt in das Calorimeter zu verhindern, besser als bei den bisherigen Versuchen ähnlicher Art. Als Beleg für die Genauigkeit seiner Methode giebt der Verfasser zwei Controlbestimmungen mit Wasser, welche vortrefflich mit den Angaben Regnault's übereinstimmen. Die untersuchten Substanzen sind dieselben, welche zur Bestimmung der specifischen Wärme gedient hatten (siehe das vorangehende Referat). Die folgende Zusammenstellung giebt die Verdampfungstemperatur t (d. i. den Siedepunkt bei dem herrschenden Barometerstand) und den Mittelwerth der beobachteten Verdampfungswärmen-(in kleinen Calorien, bezogen auf eine Gewichtseinheit), von welchem die angegebenen Einzelbestimmungen höchstens um 0.3 abweichen.

		Siedepunkt t	Verdampfungswärme r
Aethylformiat . . .	$C_3H_6O_2$	53.5 ^o	92.1 Cal.
Methylacetat . . .	„	57.3	93.9 „
Aethylacetat . . .	$C_4H_8O_2$	77.0	83.1 „
Methylpropionat . . .	„	80.0	84.1 „
Propylformiat . . .	„	81.2	85.2 „
Methylisobutyrat . . .	$C_5H_{10}O_2$	92.5	75.5 „
Isobutylformiat . . .	„	98.0	77.0 „
Aethylpropionat . . .	„	98.7	77.1 „
Propylacetat . . .	„	102.3	77.3 „
Methylbutyrat . . .	„	102.3	77.2 „
Aethylisobutyrat . . .	$C_6H_{12}O_2$	110.0	69.2 „
Methylvalerat . . .	„	116.3	69.9 „
Isobutylacetat . . .	„	116.8	69.9 „
Aethylbutyrat . . .	„	119.0	71.5 „
Propylpropionat . . .	„	122.6	71.5 „
Isoamylformiat . . .	„	124.0	71.6 „

		Siedepunkt t	Verdampfungs- wärme r
Propylisobutyrat . . .	$C_7H_{14}O_2$	134.0	63.9 Cal.
Aethylvalerat	»	134.0	64.6 »
Isobutylpropionat . . .	»	136.8	66.0 »
Isoamylacetat	»	142.0	66.3 »
Propylbutyrat	»	143.6	66.2 »
Isobutylisobutyrt . . .	$C_8H_{16}O_2$	148.6	59.9 »
Propylvalerat	»	155.5	61.2 »
Isobutylbutyrat	»	156.7	61.9 »
Isoamylpropionat . . .	»	160.5	63.0 »
Isoamylisobutyrt . . .	$C_9H_{18}O_2$	168.0	57.6 »
Isobutylvalerat	»	169.0	57.8 »
Isoamylbutyrat	»	178.0	59.4 »
Isoamylvalerat	$C_{10}H_{20}O_2$	187.5	56.2 »
Benzol	C_6H_6	80.3	93.4 »
Toluol	C_7H_8	110.8	83.5 »
Aethylbenzol	C_8H_{10}	134.7	76.4 »
Metaxylol	»	139.9	78.2 »
Propylbenzol	C_9H_{12}	157.2	71.7 »
Mesitylen	»	162.7	71.7 »
Pseudocumol	»	168.0	72.8 »
Cymol	$C_{10}H_{14}$	175.0	66.3 »

Wie man sieht, nimmt die Verdampfungswärme mit zunehmendem Moleculargewicht durchgehends ab; zugleich aber ergibt sich, dass in jeder Gruppe von Isomeren das Glied mit niedrigstem Siedepunkt die kleinste Verdampfungswärme besitzt. Mit grosser Annäherung gilt für alle untersuchten Substanzen die Regel, dass das Product aus dem Moleculargewicht und der Verdampfungswärme dividirt durch die absolute Siedetemperatur ($t + 273^0$) gleich einer Constanten ist. Diese Beziehung ist jedoch keine allgemeingültige, da z. B. für das Wasser jenes Product viel grösser gefunden wird als für die hier verzeichneten Flüssigkeiten. — Bezüglich der weiteren Betrachtungen des Verfassers, die sich zum Theil wieder gegen die Arbeiten von P. de Heen richten, möge auf das Original verwiesen sein.

Horstmann.

Ueber eine Methode das periodische Gesetz zu erläutern von J. Immerson Reynolds (*Chem. News* 54, 1—4). In dem Mendelejew'schen System sind bekanntlich die Elemente in 12 Reihen oder Perioden geordnet; diejenigen Grundstoffe, welchen ähnliche Eigenschaften zukommen, sind ferner in Gruppen eingetheilt. Betrachtet man die Beziehungen der einzelnen Glieder einer Reihe zu einander, so sieht man, dass die Eigenschaften sich mit einer gewissen Regelmässigkeit allmählich ändern, bis das letzte Element der Periode

erreicht ist. Von diesem Element aber zu dem ersten der nächstfolgenden Reihe, z. B. vom Chlor zum Kalium ist der Uebergang ein sprunghafter. Ferner besitzt gewöhnlich das vierte Element einer jeden Reihe Eigenschaften, wie man sie bei einem Uebergangsglied voraussetzen kann. Um in dem System auch dies zur Anschauung zu bringen, stellt sich der Verfasser die Elemente nach ihrem steigenden Atomgewicht auf einem vertical gespannten Faden als Knoten von unten nach oben angeordnet vor. Denkt man sich nun diesen Faden für einen Moment in ebenso vielen Theilen schwingend, als das Mendelejew'sche System Reihen hat, und die so entstehende Wellenlinie von einer Vertikalen durchschnitten, die die Richtung des gespannten Fadens anzeigt, so wird eine Anzahl von Segmenten gebildet, von denen ein jedes einer Reihe entspricht. Die Analogien, welche die Elemente in ihren Eigenschaften zeigen, sowie auch die Unterschiede in denselben lassen sich auf diese Weise erkennen.

Freund.

Ueber die Siedepunkte und specifischen Volumina normaler Fettsäureester von Rudolf Gartenmeister (*Ann.* 233, 249–315). Die vorliegende auf ein sehr umfangreiches Zahlenmaterial sich stützende Arbeit bildet die Fortsetzung der in Lossen's Laboratorium angestellten Untersuchungen über die specifischen Volumina flüssiger Verbindungen (*Ann.* 225, 109) und hat wesentlich den Zweck, die Frage zu verfolgen, ob bei homologen Verbindungen der nämlichen Zusammensetzungsdifferenz gleiche oder ungleiche Volumendifferenzen entsprechen. Es ergibt sich, dass der constanten Zusammensetzungsdifferenz CH_2 regelmässig wachsende Volumendifferenzen entsprechen. Auf die ausführliche Besprechung der Resultate (pag. 290 ff.) und die beigefügte graphische Darstellung der Siedepunkte muss erwiesen werden.

Gabriel.

Ueber Atomvolumen und specifisches Volumen von W. Lossen (*Ann.* 233, 316–326). Verfasser tritt der Meinung entgegen, dass man durch Feststellung und Vergleichung der specifischen Volumina unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Structur einen Schluss ziehen können auf das Volumen, welches das einzelne Atom in der Molekel einnimmt. I. Die Atomvolumina des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs: bei verschiedenen von mit gleichem Recht vergleichbaren Kohlenwasserstoffen trifft der Fall, dass $n\text{C}$ ohne Volumenänderung $2n\text{H}$ ersetzen. in einem einzelnen Fall zu, in den übrigen dagegen nicht. Man kann weder $\text{CH}_2 = 22$, noch allgemein $\text{C} = 2\text{H}$ setzen. II. Das Atomvolumen des Sauerstoffs: sowohl für das extraradicale (nach Kopp 7.8) wie für das intraradicale (nach Kopp 12.2) ergeben neuere Bestimmungen sehr schwankende Werthe. III. Das Atomvolumen des Chlors; unter der Annahme, dass $\text{C} = 11$ und

$H = 5.5$, ergeben sich bei den Chlorsubstitutionsproducten des Aethans Werthe für das Chlor-Atomvolumen die um 2.6 Einheiten von einander differiren; und aus den Volumenänderungen, die durch successiven Ersatz der Wasserstoffatome im Methyl des Aethylidenchlorids durch Chloratome entstehen, leiten sich Werthe für das Atomvolumen von Chlor ab, die um 4.38 differiren: diese Thatsachen sind unvereinbar mit dem Satz, dass das spezifische Volumen die Summe constanter Atomvolumina sei.

Gabriel

Vertheilung einer Base zwischen zwei Säuren, speciell, wenn Alkalichromate gegeben sind von P. Sabatier (*Compt. rend.* 103, 138—141). Wenn man eine Säure zu einer Lösung von neutralem Kaliumchromat fügt, so entsteht in gewisser Menge Kaliumbichromat und das Kaliumsalz der zugefügten Säure; den Betrag dieser Zersetzung, welcher von der Natur der Säure abhängt, misst Verfasser auf colorimetrischem Wege, indem er die eintretende Färbung (Uebergang von gelb in roth) mit Normallösungen vergleicht, welche bekannte Mengen neutralen und sauren Kaliumchromats enthalten. Bezüglich der Gesamtergebnisse vergleiche das Resumé des Verfassers.

Gabriel

Ueber das Lichtbrechungsvermögen von Kohlensäure und Cyan von J. Chappuis und Ch. Rivière (*Compt. rend.* 103, 37—39). Verfasser berechnen aus ihren Versuchen den Index bei 0° und 0.76 m Druck für Kohlensäure resp. Cyan zu 1.000448 resp. 1.000825.

Gabriel

Absorptionsspectren der Alkalichromate und der Chromsäure von P. Sabatier (*Compt. rend.* 103, 49—52). Verfasser schliesst aus den mitgetheilten Versuchen, dass Kaliumbichromat im festen, sowie im gelösten Zustande merklich dieselbe Absorption zeigt, wie die in ihnen enthaltene Chromsäure.

Gabriel

Elektrolyse einer Ammoniaklösung mit Kohlenelektroden von St. Millot (*Compt. rend.* 103, 153—155). Verfasser hat gefunden, dass bei der Elektrolyse von wässrigem Ammoniak mittelst Kohlenelektroden ausser dem Harnstoff (vergl. diese Berichte 18, Ref. 539) auch dessen Zersetzungsproducte Guanidin, Biuret und Ammelid (Melanurensäure Gerhardt's) auftreten.

Gabriel

Ueber die ursprünglich dem Yttrium zugeschriebenen Fluorescenzen von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 102, 1536 bis 1539). Nach Crookes' Versuchen gehören die Fluorescenzenstreifen des alten Yttriums nicht diesem Element an und haben einen anderen Ursprung als die durch Umkehrung erhältlichen Fluorescenzen $Z\alpha$ und $Z\beta$, welchen Lecoq de Boisbaudran die nämliche chemische Ursache

zuschrieb wie den nach Crookes »im Vacuum« erhältlichen Fluorescenzen. Verfasser hat nunmehr neue Versuche angestellt, deren Resultate er wie folgt deutet. 1) Der citronengelbe und doppelte grüne Streifen (Crookes) sind nichts anderes als die »Umkehrungsstreifen $Z\alpha$ und $Z\beta$, deren Structur durch die Natur der festen Materie, welche gewissermassen als Lösungsmittel der activen Substanz dient, modificirt wird. Oder 2) die Umkehrungsstreifen haben eine andere Ursache als die von Crookes beobachteten und dann wäre die sonderbare Thatsache zu verzeichnen, dass Crookes' Streifen mit Ausschluss von $Z\alpha$ und $Z\beta$ bei Anwesenheit von viel Yttererde erscheinen und das Umgekehrte bei Gegenwart von Kalk auftritt. (Vergl. auch die folg. Ref.).

Gabriel.

Gleicher Ursprung der durch Umkehrung entstehenden Fluorescenz $Z\beta$ und der nach Crookes im Vacuum erhältlichen Streifen von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 103, 113—117). (Vergl. vorang. Ref.). Verfasser zeigt, dass die Streifen $Z\beta$, welche durch Umkehrung (salzsaure Lösung) oder in vacuo (wasserfreies Sulfat) bei Gegenwart überschüssigen Kalks entstehen, die nämliche chemische Ursache haben, wie mehrere Streifen, die Crookes ursprünglich dem Yttrium und gegenwärtig dem Gadolinium oder einem neuen Element zuschreibt.

Gabriel.

Ueber die angekündigte Entdeckung eines neuen Elementes des Austriums von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 102, 1436). Verfasser hält Linnemann's Austrium (*diese Berichte* XIX, Ref. 431) der Beschreibung nach für Gallium. Die beiden Linien des Austriums sind $\lambda = 403$ und 416.5, diejenigen des Galliums $\lambda = 403.2$ und 417.05.

Gabriel.

Wirkung der Säuren und Basen auf Brechweinsteinlösungen von Guntz (*Compt. rend.* 102, 1472—1474). Der durch Säuren in Brechweinsteinlösungen entstehende Niederschlag enthält nicht alles Antimon; vielmehr ist der Betrag abhängig von der Concentration und Temperatur, sowie von der Menge der zugesetzten Säure. Die Fällung ist nicht das Hydrat $Sb_2O_3 \cdot 3H_2O$ (vergl. dagegen Clarke und Stallo *diese Berichte* XIII, 1787), sondern enthält wechselnde Mengen Chlor und Weinsäure. Kaliumhydrat fällt aus Brechweinsteinlösung reines Antimonoxyd, welches vom Ueberschuss des Fällungsmittels gelöst wird.

Gabriel.

Ueber die Spectren des Didyms und Samariums von Eug. Demarcay (*Compt. rend.* 102, 1551—1552). Im Samariumspectrum werden die Linien $\lambda = 419$ —415, 407, 400 und 374 beobachtet (de Boisbaudran, Soret). Verfasser hat durch fractionirte Scheidung des Didyms vom Samarium eine Substanz erhalten, welche nur

die Streifen 400 und 407 zeigt und fortan Samarium genannt werden soll, während der Antheil, dem die Streifen 417 und 374 zukommen, vorläufig durch *S* bezeichnet wird. Ferner beobachtete Verfasser im Didym eine Linie $\lambda = \text{ca. } 434$, welche weder dem Neodym noch dem Praseodym (vergl. Auer von Welsbach, *diese Berichte* XVIII, Ref. 605), sondern vielleicht einem dritten Bestandtheil des Didyms angehört.

Gabriel.

Ueber einige spectroscopisch entdeckte, neue Elemente in Gadolinit und Samarskit von William Crookes (*Chem. News* 54, 13). Lecoq de Boisbaudran hat kürzlich die Existenz eines neuen Elementes constatirt (s. *diese Berichte* XIX, 388), welches er mit dem Namen Dysprosium belegt hat. Als charakteristisch für das Spectrum dieses Elementes giebt er die Streifen 451.5 und 475 an. Nun hat aber Crookes bei Untersuchung einer Fraction das Band 451.5 sehr scharf und deutlich ohne die geringste Spur von 475 beobachtet, woraus es sich ergibt, dass dieselben nicht einem und demselben Elemente zuzuschreiben sind. Bei einer anderen Fraction bestimmte Crookes den Streifen 443 neben einigen schwächeren Linien unter Umständen, welche ebenfalls auf das Vorhandensein eines neuen Grundstoffes schliessen liessen. Die eine dieser schwächeren Linien lag bei 475 und man wäre demnach zu der Annahme geneigt, dass diese beiden Linien für das Spectrum eines neuen Elementes charakteristisch seien, wenn nicht wiederum Lecoq de Boisbaudran bei der Untersuchung des Dysprosiums Streifen 475 in Abwesenheit von 443 bestimmt hätte. Es folgt hieraus, dass ein jedes von beiden Bändern von einem neuen Elemente hervorgerufen wird. — In früheren Abhandlungen hat Crookes die Phosphorescenzspectren des Yttriums und Samariums beschrieben. Es war ihm damals die Linie $\lambda = 609$ aufgefallen, welche gewisse Unregelmässigkeiten zeigte, und die er daher die „anomale“ Linie nannte. Durch systematische Fractionirung stellte er nun fest, dass dieser Streifen dem Samarium folgte; mehrere Umstände jedoch wiesen darauf hin, dass, obgleich diese Linie das Samarium mit der äussersten Hartnäckigkeit begleitete, sie dennoch kein so integrirender Bestandtheil seines Spectrums war, wie die anderen rothen, grünen und orangefarbenen Linien. Er gelangte daher zu der Ansicht, dass, bei genügendem Vorath von Material durch wiederholte Fällungen eine Trennung möglich sein würde. Was er aber damals vergebens anstrebte, hat die Natur in vollendeter Weise zu Stande gebracht. Bei Untersuchung der in dem Gadolinit enthaltenen Erden bemerkte er, dass nur wenige Fractionirungen nöthig waren, um die Abwesenheit der Linie 609 hervorzubringen. Es folgt hieraus, dass der Körper, dessen Phosphorescenzspectrum die Linie 609 giebt, wohl im Samarskit, aber nicht im Gadolinit vorkommt. Dieselbe

kann daher weder dem Samarium, Yttrium oder einem Gemenge dieser beiden Elemente zugeschrieben werden; die Quelle dieser Linie ist also ein neues Element. — In dem letzten Theile seiner Abhandlung theilt der Verfasser Beobachtungen mit, die er bei Untersuchung der letzten Fractionen der Gadoliniterden gemacht hat. Die Spectralstreifen, die er bisher als zum Yttrium gehörig betrachtet hatte, begannen in der Intensität unter einander abzuweichen, und die zuerst beobachteten Differenzen vergrösserten sich bei fortgesetzter Fällung. Durch mehr als 2000 Fractionirungen ist nun Crookes zu dem Resultat gelangt, dass die Yttererde ein complexer Körper sei, welcher in mehrere Substanzen von einfacher molecularer Construction zerlegt werden kann. Eine jede derselben giebt ein Phosphorescenzspectrum von grosser Einfachheit, welches meistentheils aus nur einer Linie besteht.

Freund.

Notiz über das Absorptionsspectrum des Didymium von William Crookes (*Chem. News* 54, 27). Es ist Auer gelungen, durch systematische Fractionirung das Didym in 2 neue Erden zu spalten, welche mit dem Namen Neodymium und Praseodymium belegt worden sind. Der Verfasser konnte diese beiden nicht erhalten; er hat aber durch eine andere Fällungsmethode andere Spaltungsproducte gewonnen. Das spectroscopische Verhalten derselben führt ihn zu dem Schluss, dass jene beiden von Auer dargestellten Erden nicht als wirkliche chemische Elemente zu betrachten sind, sondern dass sie zwei Gruppen von Molekülen darstellen, in welche das complexe Molekül Didymium bei einer besonderen Fractionirungsmethode gespalten wird.

Freund.

Mittheilungen über das Germanium von Clemens Winkler (*Journ. f. pr. Chem.* (2) 34, 177—229; s. diese Berichte XIX, 210). Das metallische Germanium, durch Reduction des Oxydes im Wasserstoffstrome oder durch gelindes Glühen eines Gemenges von Oxyd und Stärke und Schmelzen des grauen Pulvers unter einer Boraxdecke erhalten, ist von grauweisser Farbe — heller als Zirkonium — zeigt schönen Metallglanz und krystallisirt in gut ausgebildeten, regulären Octaëdern. Sein Schmelzpunkt liegt etwas tiefer, als der des Silbers, etwa bei 900° C.; die Verdampfungstemperatur ist nur wenig höher. Beim Erstarren vergrössert es sein Volumen bedeutend und krystallisirt. Es besitzt das specifische Gewicht 5.469 bei 20.4° C. Vor dem Löthrohre schmilzt es zu einer Kugel, welche weisse Dämpfe ausstösst und wie geschmolzenes Antimon zerspringt. Es ist unlöslich in Salzsäure, löslich in Königswasser; durch Salpetersäure wird es in weisses Oxyd verwandelt unter Entwicklung von Stickoxydgas. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in ein wasserlösliches Sulfat, während eine regelmässige Entbindung von schwefliger Säure stattfindet. Durch

concentrirte Kalilauge wird es nicht angegriffen. Die Bestimmung des Atomgewichtes, durch Titriren des im Tetrachloride enthaltenen Chlors nach Volhard's Methode ausgeführt, ergab ein Mittel von 4 Versuchen 72.32. (s. Lecoq de Boisbaudran, *diese Berichte* XIX, Ref. 479.) Das Germanium ist also an Stelle des von Mendelejeff vorausbestimmten Ekasiliciums zu setzen, für welches das Atomgewicht 72 und das spezifische Gewicht 5.5 prognosticirt war. Die spezifische Wärme wurde von L. F. Nilson und Otto Petterson für die Temperaturen 1) 100° Wasserdampf; 2) 211° Nitrobenzol; 3) 301.5° Diphenylamin und 4) 440° Schwefel bestimmt und wie folgt gefunden:

	1.	2.	3.	4.
Spezifische Wärme	0.0737	0.0772	0.0768	0.0757
Atomwärme (Gew. = 72.32)	5.33	5.58	5.55	5.47

Die Atomwärme ist also selbst bei 440°—0° noch nicht normal, während die des Titans schon bei 211°—0° die normale Grösse zeigt und bei höheren Temperaturen dieselbe überschreitet. Die spezifische Wärme des Germaniumbioxydes ist bei 100°—0°: 0.1293, woraus die Molecularwärme = 13.48 berechnet wird. Die Dampfdichte des bei 87° siedenden Chlorides GeCl_4 wurde von den beiden Forschern bei 301.5° = 7.43 bei 739° = 7.44 gefunden (berechnet 7.40), die Dampfdichte des Jodids im Schwefeldampfe ergab sich = 20.43 (berechnet 20.02). — Das Funkenspectrum zeigt nach Gustav Kobb als besonders hervortretende Linien eine im Orange, eine im Gelb, vier im Violett und zwölf im Grün und Blau (s. auch Lecoq de Boisbaudran a. O.). — Die Verbindungen des Germaniums sind vielfach durch Löslichkeit und Flüchtigkeit ausgezeichnet, doch ertheilen sie der Flamme des Bunsenbrenners keine Färbung. Durch Zink wird das Metall als brauner Schlamm, durch den elektrischen Strom als zusammenhangloser, brauner, matter Ueberzug gefällt. Oxyde des Germaniums. Das Metall bewahrt bei gewöhnlicher Temperatur in trockener und feuchter Luft seinen Glanz; als Pulver verglimmt es bei geringem Erhitzen, vor dem Löthrohr erzeugt es auf Kohle einen weissen Beschlag. Germaniumoxydul GeO entsteht durch Zersetzung des Chlorürs GeCl_2 mittelst Kali oder Natron. Der anfänglich gelbe Niederschlag wird beim Erhitzen rostroth. und lässt sich auch nach dem Trocknen nicht völlig von den beigemengten Salzen frei waschen. Kalt gefällt zeigt der Niederschlag, welcher das Oxydulhydrat darstellt. Neigung zur Oxydation: im Kohlensäurestrom erhitzt, geht er in grauschwarzes, wasserfreies Oxydul über. Wird pulverförmiges Germanium unter Boraxdecke geschmolzen, so enthält die Schlacke oft beträchtliche Mengen des Oxyduls. Das Oxydul löst sich nicht merklich in verdünnter Schwefelsäure, leicht in Chlorwasserstoffsäure. Diese Lösung wird durch kaustische oder kohlen-

saure Alkalien gelb, in der Wärme orangefarbig, durch Schwefelwasserstoff rothbraun gefällt und besitzt energisch reducirende und bleichende Eigenschaften. Germaniumoxyd(-säure?) GeO_2 wird, wie bereits erwähnt, durch Verbrennen des Metalles oder durch Oxydation mit Salpetersäure gewonnen. Am reinsten erhält man es durch Zersetzen des Chlorides mit Wasser in der Kälte; es bildet dann ein dichtes, fast sandiges Pulver, welches nach starkem Glühen ein chlorfreies Oxyd vom specifischen Gewicht 4.703 (bei 18°) liefert. Auch das geglühte Oxyd ist noch löslich in Wasser und zwar gebraucht 1 Theil Oxyd 247.1 Theile Wasser von 20° oder 95.3 Theile Wasser von 100° Lösung. Durch Verdunstung derselben erhält man das Oxyd in kleinen, doppelbrechenden Krystallen. Salze des Germaniumoxydes mit Sauerstoffsäuren scheinen zwar zu bestehen, konnten aber bisher ebensowenig, wie Hydrate von bestimmter Zusammensetzung erhalten werden. Sulfide des Germaniums, Germaniumsulfür GeS wird erhalten, wenn man das Sulfid mit pulverförmigem Germanium im Ueberschusse vermengt, im Kohlensäurestrom erhitzt oder das Sulfid im langsamen Strome von Wasserstoffgas längere Zeit in mässigem Glühen erhält. Im ersteren Falle erhält man grauschwarze, flimmernde Krystalle neben einem glänzenden, spiegelnden, braunschwarzen Belage, im anderen Falle erhält man dicht hinter der erhitzten Stelle prachtvolle, dünne Tafeln oder gefiederte Krystallgebilde, die im auffallenden Lichte metallisch glänzen und eine grauschwarze Farbe zeigen, im durchfallenden Lichte lebhaft roth oder gelbroth erscheinen, und sich vollkommen durchsichtig erweisen. In Kalilauge ist das Sulfür leicht löslich, und wird daraus durch Salzsäure als rothbrauner, dem Antimonsulfür ähnlicher Niederschlag gefällt. Concentrirte Salzsäure löst das amorphe Sulfür leicht, das krystallisirte schwierig zu Chlorür. Schwefelammon löst das amorphe Sulfür gleichfalls, verwandelt es aber in Sulfid. Das aus alkalischer Lösung gefällte Sulfür geht nach dem Auswaschen leicht in colloidalen Zustand über. Germaniumsulfid GeS_2 wird durch Fällung einer Germaniumoxydlösung mit Schwefelwasserstoff oder Zersetzung des Sulfosalzes mit einer Mineralsäure als voluminöser, weisser Niederschlag erhalten. Die Abscheidung desselben tritt nur bei Anwesenheit einer bedeutenden Menge freier Säure ein. Der Niederschlag kann ohne Verlust nur durch mit Schwefelwasserstoff gesättigte Säuren ausgewaschen werden, die durch Alkohol, welcher mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, verdrängt werden. Das Sulfid trocknet zu einem weissen Pulver. Im Kohlensäurestrom erhitzt, nimmt es eine gelbliche oder graugelbe Farbe an und verflüchtigt sich theilweise in der Glühhitze, einen weissen Beschlag bildend. Das Sulfid löst sich in 221.9 Theilen Wassers. Die schwach saure Lösung enthält die Verbindung in colloidalen Zustande und giebt mit Metallsalzen eigenartige Reactionen. In Lösung wie in feuchtem Zu-

stande zersetzt sich das Sulfid sehr rasch unter Schwefelwasserstoffentwicklung. Chloride des Germanium: Germaniumchlorür GeCl_2 wird durch Ueberleiten von Chlorwasserstoffgas über erhitztes Metallpulver oder Sulfür erhalten. Man erhält eine trübe Flüssigkeit, welche sich bei längerem Stehen unter Ausscheidung öliger Tropfen einer noch nicht untersuchten Verbindung klärt. Das Chlorür ist ein farbloses, dünnes Liquidum, welches bei etwa 72° siedet. Durch Wasser wird es zersetzt und bildet einen weissen Niederschlag, der durch grössere Mengen Wassers zuletzt in rothbraunes Oxydul umgewandelt wird. Germaniumchlorid GeCl_4 entsteht durch directe Vereinigung des Germaniums mit Chlor oder durch Destillation des Metallpulvers mit dem achtfachen Gewichte Quecksilberchlorid. Es bildet eine farblose, dünne Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1.887 bei 18° , welche bei 86° siedet und bei -20° noch nicht erstarrt. Germaniumjodid GeJ_4 wird dargestellt, indem man pulverförmiges Metall im langsamen Kohlensäurestrom zum Glühen erhitzt und dann Joddämpfe darüber leitet. Das Jodid ist orangefarbig, als Pulver gelb, schmilzt bei 144° und siedet zwischen 350 und 400° . Die geschmolzene Verbindung erstarrt krystallisch unter starker Volumverminderung; sie ist stark hygroskopisch und wird durch Feuchtigkeit zersetzt. — Erkennung und Bestimmung des Germaniums. Das beste Erkennungsmittel des Germaniums bildet bis jetzt noch die Entstehung des weissen Sulfides aus den alkalischen Substanzen auf Zusatz überschüssige Mineralsäure. Das Sulfid ist auch die Form, in welche man das Metall behufs quantitativer Bestimmung zunächst überzuführen hat. Man führt das Germanium in alkalische Lösung über, versetzt mit Schwefelammonium, fällt mit viel verdünnter Schwefelsäure und sättigt mit Schwefelwasserstoff. Nach 12stündigem Stehen wird filtrirt, gewaschen, wie oben beim Sulfide angegeben, der Niederschlag vom Filter ab gespült und dieses mit Ammoniak extrahirt. Die ammoniakalische Lösung dampft man mit den Waschwassern im gewogenen Porzellantiegel zur Trockne, fügt die Hauptmenge des mit Schwefelsäure durchtränkten Niederschlages hinzu, dampft ab und lässt die Schwefelsäure abrauchen. Der Rückstand wird nach dem Glühen mit Salpetersäure behandelt, abermals geglüht, zur Entfernung des Restes von Schwefelsäure mit Ammoniak digerirt und endlich das getrocknete und scharf geglühte Oxyd gewogen. — Hat man das Germanium nach dem Gang der Analyse als Sulfosalz, vereint mit den Sulfosalzen des Zinn, Arsen und Antimon, so verdünnt man die Lösung derselben auf ein bestimmtes Volum, kocht einen abgemessenen Theil derselben mit überschüssiger Normalschwefelsäure und bestimmt durch Rücktitriren des Säureüberschusses die zur Neutralisation der genannten Flüssigkeit erforderliche Säuremenge. Diese fügt man zur Lösung, lässt im bedeckten Glase zwölf Stunden stehen, filtrirt die

ausgeschiedenen Sulfide ab. bringt das Filtrat durch Abdampfen auf ein beträchtlich kleineres Volum. versetzt dieses mit Ammon und Schwefelammonium und fällt nun durch reichlichen Zusatz von Schwefelsäure und Einleiten von Schwefelwasserstoff das Germanium als Sulfid. — Der Argyrodit, welcher das Germanium liefert, enthält Ag: 74.72 pCt.; Ge: 6.93 pCt.; S: 17.13 pCt.; Fe: 0.66 pCt.; Zn: 0.22 pCt.; Hg: 0.31 pCt. Er ist ein Sulfosalz von der Zusammensetzung: $3 \text{Ag}_2 \text{S} \cdot \text{GeS}_2$.

Schertel.

Ueber die Bildung von Schwefelsäure bei der Darstellung der Dithionsäure von W. Spring und Ed. Bourgeois (*Bull. soc. chim.* 46, 151—156). Die Bildung der Dithionsäure durch Einwirkung von Manganhyperoxyd auf schweflige Säure ist stets von der Bildung einer ansehnlichen Quantität Schwefelsäure begleitet. Gegen Heeren (*Pogg. Ann.* 7, 55) wird von den Verfassern festgestellt, dass die Menge der Schwefelsäure um so mehr zunehme, je feiner die Vertheilung des Manganhyperoxydes und je höher die Temperatur sei; so entstanden bei Anwendung eines feingepulverten Pyrolusites 80 Schwefelsäure auf 100 Dithionsäure, bei Anwendung eines aus Permanganat reducirten Peroxydes aber 909.09 pCt. H_2SO_4 . Die Ergebnisse einer Versuchsreihe, bei welcher gleiche Mengen Pyrolusit auf gleiche Volumina einer Lösung von schwefliger Säure wirkten, und nur die Temperaturen verschieden waren, wurden auf ein Coordinatensystem aufgetragen, in welchem die Abscissen durch die Temperaturen, die Coordinaten durch die Mengen der gebildeten Schwefelsäure bezogen auf 100 Dithionsäure dargestellt wurden. Durch Verbindung der einzelnen Punkte erhielt man eine Curve, welche sich der Abscisse asymptotisch nähert, woraus hervorgeht, dass die Bildung der Schwefelsäure bei keiner Temperatur gleich Null werde. Entsteht die Schwefelsäure durch Zersetzung der Dithionsäure nach der Gleichung: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_3$ so muss gelöste Dithionsäure unter dem Einflusse der Temperatur dieselbe Energie der Zersetzung zeigen, wie in den beschriebenen Versuchen beobachtet wurde. Eine Versuchsreihe ergab jedoch, dass auch bei verschieden langer Einwirkung eine Temperatur unter 75°C . ohne merklichen Effect auf Dithionsäure bleibe. Der Vorgang bei der Bildung der Dithionsäure kann jedoch auch derart sein, dass die schweflige Säure, während sie sich in Wasser löst, noch bevor eine Reaction mit dem Manganperoxyd eintritt, zum Theile sich in Hydrat verwandelt, und zum Theil als Anhydrid in Lösung geht, welches dem Dissociationsstreben des Schwefligsäurehydrates das Gleichgewicht hält. In beiden Zuständen verhält sich die schweflige Säure verschieden gegen die Hyperoxyde, nämlich: 1) $2 \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{MnO}_2 = \text{MnS}_2\text{O}_6 + 2 \text{H}_2\text{O}$ und 2) $\text{SO}_2 + \text{MnO}_2 = \text{MnSO}_4$. In der That zeigte der Versuch, dass sich um so weniger Schwefelsäure bildet, je geringer die Menge freier schwefliger Säure in der Lösung ist. Eine Lösung

von saurem schwefligsaurem Natron, 212 g im Liter, wurde mit schwefligsaurem Gas gesättigt und mit Manganperoxyd, durch Reduction aus Chamäleon erhalten, in Berührung gebracht. Es bildeten sich nur 55.24 Schwefelsäure auf 100 Dithionsäure, während ein gleiches Manganperoxyd bei den ersten Versuchen 909.10 H_2SO_4 auf 100 Dithionsäure entstehen liess. — Den Verfassern ist es bei Wiederholung der Versuche von N. Sokolow und P. Malschewski (*diese Berichte* XIV, 2058) nicht gelungen, durch stark verdünnte Jodlösung aus Natriumdisulfit Dithionsäure erhalten.

Schertel.

Ueber die Elektrolyse wässriger Lösung von Schwefelsäure mit Rücksicht auf die dabei erhaltenen Modificationen des Sauerstoffes von Herbert Mc.Leod (*Chem. Soc.* 1886, 591—609). Bei diesen Versuchen wurden mittels einer geeigneten Vorrichtung des Apparates bestimmt: 1) die Menge des durch die Elektrolyse entwickelten Ozons (durch die Wirkung desselben auf Jodkaliumlösung); 2) des gewöhnlichen Sauerstoffes und 3) die Menge des in der elektrolysirten Säure gebildeten »activen Sauerstoffes«, vermuthlich Berthelot's Ueberschwefelsäure. Bei den verschiedenen Versuchsreihen wurde die Form der positiven Elektrode und die Concentration der Säure geändert. Die Resultate sind in Tabellen mitgetheilt und fügen sich in keinen Auszug. — Eine Bestimmung des Löslichkeitscoefficienten für Ozon in Wasser ergab 0.2745 bei 14°. — Die weissen Dämpfe, welche beobachtet werden, wenn Ozon in eine angesäuerte Lösung von Jodkalium geleitet wird, und die bisher für Wasserstoffhyperoxyd angesehen wurden, scheinen nach einem Versuche des Verfassers Jodsäure zu enthalten. — Concentrirte Salzsäure absorhirt im directen Sonnenlichte Sauerstoffgas und enthält dann freies Chlor.

Schertel.

Wirkung des Wasserstoffhyperoxydes auf die Chromoxyde von Martinon (*Bull. soc. Chim.* 45, 862—864). 1) Reaction mit Chromsäure. Die blaue Färbung, welche beim Mischen verdünnter Chromsäurelösung und Wasserstoffhyperoxyd auftritt erscheint am intensivsten, wenn 2 Moleküle Chromsäure mit 4 Moleküle Wasserstoffhyperoxyd zusammentreten. In neutraler oder schwach alkalischer Lösung, wenn man Kaliumdichromat mit reinem Wasserstoffhyperoxyd oder die ätherische Lösung der blauen Verbindung mit schwach alkalischem Wasser schüttelt, entsteht eine schmutzig rote Färbung; in diesem Falle zerfällt die Verbindung in Chromsäure und Sauerstoff, statt in Chromoxyd und Sauerstoff; 2) mit $CrO_2 \cdot n(Cr_2O_3 \cdot CrO_3)$ in alkalischer Lösung entsteht durch Einwirkung des Wasserstoffhyperoxydes Chromsäure, ohne dass Sauerstoff frei wird; neutrales Hyperoxyd wirkt nur langsam auf die Verbindung. In saurer Lösung entsteht Chromoxyd unter Entbindung von Sauerstoff, die Bildung der blauen Verbindung

geht vorher; 3) das Hyperoxyd wirkt auf Chromoxyd in sauren oder neutralen Flüssigkeiten nicht ein, in alkalischen verursacht es sofortige Bildung von Chromsäure.

Schertel.

Zur Atomgewichtsfrage des Antimons von Alfred Popper (*Ann.* 238, 153—160). Verfasser hat auf elektrolytischem Wege das Atomgewichts des Antimons (ebenso wie Pfeifer *diese Berichte* XIV, 2681) zu 121 gefunden. Mit verbesserten Methoden ergaben sich zwar etwas kleinere Werthe (120.54—120.84), welche indess doch noch immer um eine ganze Einheit grösser sind, als der von Cooke ermittelte Werth (119.60). Verfasser vermag diese Abweichung nicht zu erklären.

Gabriel.

Notizen von L. Pebal (*Ann.* 238, 160—165). I. Kohlenstoffnickel aus Nickeloxydul und Zuckerkohle durch 2stündiges Erhitzen auf Weissgluth dargestellt, zeigte jenachdem es langsam (A) oder schnell (B) erkaltet war, folgenden Kohlenstoffgehalt:

	A	B
Gesamter Kohlenstoff	1.26	1.39
Graphitkohle	0.98	0.78
Chemisch geb. Kohlenstoff . . .	0.29	0.61

Nickel verhält sich auch insofern, dem Eisen ähnlich, als es bei raschem Erstarren mehr Kohlenstoff gebunden enthält und weniger Graphit abscheidet, als bei schneller Abkühlung.

II. Ueber den Krystallwassergehalt des Ferrocyan-natriums. Das Salz Na_4FeCy_6 krystallisirt nicht mit 12, sondern mit 10 H_2O .

Gabriel.

Zur Kenntniss des schwefelsauren Quecksilberoxyduls von Georg Buchner (*Chem. Ztg.* 50, 759; 52, 790). Der Verfasser hat das besonders in der Elektrotechnik zur Verwendung kommende Mercurosulfat einer Untersuchung in Bezug auf seine Zersetzlichkeit unterworfen und beobachtet, dass sich dasselbe am besten feucht in Berührung mit etwas Quecksilber unter Lichtabschluss aufbewahren lässt. Selbst unter sehr ungünstigen Bedingungen ist die Zersetzlichkeit des Salzes nicht sehr gross, und hat für die technische Verwendung des Präparates überhaupt keine Bedeutung, weil das beim Zerfall von Mercurosulfat gebildete Quecksilber und Mercurisulfat sich schon beim Zusammenkommen mit Wasser in das Oxydulsalz zurückverwandelt.

Freund.

Ueber ein krystallisirtes Silicocarbonat aus Sodalaug von C. Rammelsberg (*Chem. Ind.* 1886, 110). Aus der Pumpe eines Carbonisationsthurms für Rohsodalaug aus der chemischen Fabrik zu Schönebeck wurden dem Verfasser weisse, glänzende Krystalle über-

sandt, welche sich als ein Silicocarbonat von Natrium, Calcium und Aluminium von der Zusammensetzung $\text{Na}_{18}\text{Ca}_6\text{Al}_3(\text{Si},\text{C})_{21}\cdot\text{O}_{63} + 30.\text{aq}$ erwiesen. Die Verbindung krystallisirt in rhombischen von Professor Arzruni näher bestimmten Formen und enthält dieselben Elemente wie der Cancrinit, wenn auch in etwas anderen Verhältnissen. WIII.

Ueber einige phosphorsaure Doppelsalze aus Kalium und Thorium resp. Zirkonium von L. Troost und L. Ouvrard (*Compt. rend.* 102, 1422—1427). Zur Prüfung der Analogie zwischen Thorium und Zirkonium haben Verfasser folgende Verbindungen dargestellt. Wird in geschmolzenem Kaliummetaphosphat Thonerde oder Thoriumphosphat oder Thoriumchlorid (Ueberschuss) gelöst, so bleibt beim Behandeln der langsam erkalteten Schmelze mit angesäuertem Wasser ein krystallinisches Pulver von $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{ThO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{Th} = 232.4$) zurück, welches orthorhombische Prismen darstellt und die Dichte 5.75 bei 12° besitzt. In analoger Weise werden aus Zirkonerde (oder -phosphat oder -chlorid) anscheinend hexagonale Krystalle von $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ (Dichte 3.18 bei 12°) gewonnen. Mittelt Kaliumpyrophosphats (statt -metaphosphats) wird unter ähnlichen Bedingungen wie zuvor, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{ThO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (zweiachsige Octaeder von der Dichte 4.688 bei 7°) resp. $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (hexagonale Blättchen; Dichte 3.076 bei 7°) erhalten. Aus Kaliumorthophosphat kann man auf analoge Weise zwar die Verbindung $6\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{ThO}_2 \cdot 4\text{P}_2\text{O}_5$ (Dichte 3.95 bei 12°) gewinnen, aber eine analoge Zirkonverbindung tritt nicht auf.

Gabriel.

Ueber ein neues Doppeljodid von Kupfer und Ammoniak von A. Saglier (*Compt. rend.* 102, 1552—1555). Je 100 g concentrirte ammoniakalische Kupferoxydlösung und 10procentige alkoholische Jodlösung werden vermischt und 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt; es scheiden sich aus der grünen Flüssigkeit grüne, glänzende Nadeln einer neuen Verbindung $4\text{NH}_3 \cdot \text{J}_4$ ab, welche an der Luft Jod und Ammoniak verlieren. — Bekannte Doppelsalze lassen sich folgendermaassen bereiten: Kocht man die obige Mischung mit metallischem Kupfer bis zur Entfärbung, so fallen beim Erkalten lange, weisse Nadeln von $4\text{NH}_3 \cdot \text{Cu}_2 \cdot \text{J}_2$ aus. Bleibt die erstgenannte Mischung bis zur Wiederauflösung der anfangs entstandenen Fällung einige Stunden stehen, so scheiden sich blaue Octaeder von $4\text{NH}_3 \cdot \text{CuJ}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ab. Wenn man in 100 ccm heisse ammoniakalische Kupferlösung 20 g Jod allmählich einträgt, so scheidet die Flüssigkeit beim Erkalten schwarze, glänzende Krystalle von $4\text{NH}_3 \cdot \text{CuJ}_2 \cdot \text{J}_2$ ab; das Filtrat von diesen Krystallen giebt, wenn man darin noch 20 g Jod auflöst, rechtwinklige, braune resp. violette Tafeln von $4\text{NH}_3 \cdot \text{CuJ}_2 \cdot \text{J}_4$.

Gabriel.

Untersuchungen über einige krystallisirte Arseniate von Coloriano (*Compt. rend.* 108, 273—275). $\text{AsO}_4 \cdot \text{ZnH} + \text{H}_2\text{O}$, feine Nadeln, wurde aus Zinn und Arsensäure, $\text{AsO}_4\text{Zn}(\text{ZnOH})$ [Adamin] durch Digestion der erstgenannten Verbindung mit Wasser erhalten. $\text{AsO}_4 \cdot \text{MnH} + \text{H}_2\text{O}$ entsteht, wenn man Mangancarbonat mit Arsensäure behandelt, filtrirt und das Filtrat mit kochendem Wasser digerirt; die Verbindung geht durch siedendes Wasser in $(\text{As}_2\text{O}_5)_2 \cdot 5\text{MnO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (klinorhombische Prismen) und durch Wasser bei 150° in $(\text{As}_2\text{O}_5)_2 \cdot 5\text{MnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Prismen) über. $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{MnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (braune Nadelchen) entstehen aus Mangansulfat und Trinatriumarseniat bei 175° , $(\text{AsO}_4)_2 \text{Cu}_3$ (dichroitische, blauolivfarbene, trikline Nadeln) aus Kupfer und Arsensäurelösung bei 180° , $\text{AsO}_4 \cdot \text{NiH} + \text{H}_2\text{O}$ (hellgrün, klinorhombisch) aus Nickel und Arsensäurelösung bei 160° . $(\text{As}_2\text{O}_5)_2 \cdot 5\text{NiO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (strohgelbe Nadeln) bildet sich, wenn man die Lösung von Nickelcarbonat in Arsensäure auf 235° erhitzt; daneben treten hexagonale, apfelgrüne Blättchen von $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{NiO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auf. $\text{AsO}_4\text{Ni} \cdot \text{NiOH}$ (hexagonale, hellgrüne Prismen) wird erhalten aus verdünntem Nickelnitrat und Trinatriumarseniatlösung bei 235° — 260° , $(\text{As}_2\text{O}_5)_2 \cdot 5\text{CoO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (röthliche Nadeln) entsteht wenn man auf 235° die Flüssigkeit erhitzt, welche durch Digestion von Cobaltcarbonat mit viel Arsensäurelösung entsteht. $\text{As}_2\text{O}_4 \cdot \text{Co} \cdot \text{CoOH}$, orthorhombische, dichroitische (blauviolettroth) Prismen, bildet sich bei 180° aus Cobaltnitrat und Trinatriumarseniatlösung. $\text{AsO}_4 \cdot \text{CdH} + \text{H}_2\text{O}$ (weisse Nadeln) tritt auf, wenn man Cadmium in Arsensäure bei 200° löst und die Lösung mit kochendem Wasser behandelt. $(\text{As}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Al}_2$ (derbe Linsen) bildet sich aus Trinatriumarseniat und Aluminiumsulfat bei 200° und $(\text{AsO}_4)_2 \cdot (\text{Hg}_2)_2$ (dichroitische, orthorhombische Prismen) aus Quecksilber und Arsensäurelösung bei 230° .

Gabriel.

Untersuchungen über einige krystallisirte basischen Sulfate von Athanasesco (*Compt. rend.* 108, 271—272). Wird eine 3 procentige Lösung Cadmium- oder Zinksulfat auf 200 — 250° erhitzt, so erhält man zweibasische Sulfate von der Formel $\text{SO}_4(\text{MOH})_2$ in feinen Nadeln. Eine etwas Zinkoxyd enthaltende, 25 procentige Zinkvitriollösung liefert bei 160° die Verbindung $\text{SO}_3 \cdot 4\text{ZnO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in sehr leichten, hexagonalen, fettigen Blättchen. Aus einer circa 3 procentigen Lösung von neutralem Aluminiumsulfat entsteht bei 250° der Körper $4\text{SO}_3 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, und aus einer 25 procentigen Eisenoxysulfatlösung bei 150° der hellgelbe Körper $4\text{SO}_3 \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; beide krystallisiren in Rhomboedern. Bei 275° liefert eine 3—4 procentige Eisenoxysulfatlösung einen braunen undeutlich krystallinischen Körper $\text{SO}_3 \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (?). Wird eine 3 procentige resp. 15 procentige Lösung von neutralem Uranylsulfat auf 250° erhitzt, so entsteht $\text{SO}_3 \cdot 3\text{U}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in mikroskopischen, citrongelben resp. $\text{SO}_3 \cdot 4\text{U}_2\text{O}_3$.

$7\text{H}_2\text{O}$ in graugelben, mikroskopischen Krystallen. — Zur Darstellung von $5\text{SO}_3 \cdot 6\text{NiO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (hellgrüne Nadelchen) resp. $\text{SO}_3 \cdot 6\text{CoO} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (hellblaues krystallinisches Pulver) wurde eine Lösung von circa 5 g Nickel- resp. Cobaltsulfat mit dem entsprechenden Metallcarbonat oder Baryumcarbonat 6—8 Stunden gekocht, eingedampft auf 30—40 ccm, heiss filtrirt und auf $230\text{—}240^\circ$ resp. 200° erhitzt. — $\text{SO}_3 \cdot 4\text{HgO}$ (dunkelgelbe Rhomboeder) resp. $2\text{SO}_3 \cdot 3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (mikroskopische farblose Nadelchen) entstehen, wenn man überschüssiges Natriumsulfat mit Quecksilber- resp. Bismuthnitrat, Wasser und etwas Salpetersäure auf 250° erhitzt. Sämmtliche vorbeschriebenen basischen Sulfate werden von Wasser weder gelöst noch zerlegt. Gabriel.

Ueber die Natriummanganite von G. Rousseau (*Compt. rend.* 103, 261—264). (Vergl. diese Berichte XIX, Ref. 230). Man schmilzt im Platintiegel über einem Bunsenbrenner 3 g Natron, trägt 1.5 g trockenes Manganchlorid und schliesslich 3 g Natriumnitrit ein, erhält die Mischung unter Umrühren auf Dunkelrothgluth und erhitzt, wenn das Nitrat grösstentheils zersetzt ist, etwa 4 Stunden bei offenem Tiegel bis auf eine Temperatur, bei der sich Kali verflüchtigt. Wird nunmehr die Schmelze in Wasser gelöst, so bleiben schwarze seidenglänzende, verfilzte Nadeln von $12\text{MnO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ zurück. — Erhitzt man das vorher genannte Gemisch bis zur völligen Verflüchtigung des Kalis, fügt dann 10 g trocknes Kochsalz hinzu, erhitzt bis zur völligen Verjagung des Kochsalzes auf Orangerothgluth, so erhält man durch Lösen und Schlämmen mit Wasser gut ausgebildete, glänzende, schwarze Rhomboeder von $5\text{MnO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$; bei Weissgluth entsteht dagegen wieder die Verbindung $12\text{MnO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$. — Somit durchläuft die Zersetzung des Natriummanganats einen Kreis, ähnlich demjenigen der bei den Manganaten beobachtet wurde (vergl. l. c.); bei Dunkelroth- und Weissgluth entsteht $12\text{MnO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, dagegen bei Orangerothgluth $5\text{MnO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$. Gabriel.

Ueber eine Verbindung von Zinnchlorid mit Salzsäure (Chlorzinnssäure) von R. Engel (*Compt. rend.* 103, 213—215). Wenn man trockenes Salzsäuregas über die Verbindung $\text{SnCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ leitet, so geht sie in eine Flüssigkeit über, welche mit Salzsäure gesättigt und auf 0° abgekühlt kleine, gegen 20° schmelzende Blättchen von der Zusammensetzung $\text{SnCl}_4 + 2\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ abscheidet; sie entsprechen der Verbindung $\text{PtCl}_4 + 2\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O}$. Gabriel.

Wirkung der Vanadinsäure auf die Haloïdsalze der Alkalien von A. Ditte; (*Compt. rend.* 103, 55—58). Der Halogenwasserstoffsäure ähnlich (vergl. diese Berichte XIX, Ref. 482) wirken ihre Salze reducirend auf Vanadinsäure. Wenn man nämlich warme Lösungen von Vanadinsäure und Jodkalium vermischt und dann durchrührt, so fällt Jod und ein krystallinischer grüner Niederschlag eines

Hypovanadates $V_2O_4 \cdot KOH$ aus, während $V_2O_5 \cdot 2K_2O$ durch Eintragen der Mutterlauge in gelben Krystallen anschießt. Die Reaction findet also ihren Ausdruck in folgender Gleichung: $5V_2O_5 + 8KJ = 2[2V_2O_4 \cdot K_2O] + V_2O_5 \cdot 2K_2O + 8J$. Schmilzt man Vanadinsäure mit Jodkalium bei Rothgluth zusammen, so verläuft die Reaction wie folgt: $3V_2O_5 + 4KJ = 2V_2O_4 \cdot K_2O$ (dunkelgrün, krystallinisch) $+ V_2O_5 \cdot K_2O + 4J$. — Durch warme Bromkaliumlösung wird gelöste Vanadinsäure völlig in die schwer lösliche Modification übergeführt; beim Schmelzen dagegen wirken beide Substanzen nach folgender Gleichung auf einander: $3V_2O_5 + 4KBr = 2V_2O_4 \cdot K_2O + V_2O_5 \cdot K_2O + 4Br$. — Chlorkalium wirkt in Lösung ähnlich der Bromkaliumlösung auf Vanadinsäure ein; beim Zusammenschmelzen von Vanadinsäure werden nur Spuren von Alkalinanadat und -hypovanadat gebildet. — Trägt man lösliche Vanadinsäure allmählich in siedende Cyankaliumlösung ein, so findet bei Ueberschuss von Vanadinsäure folgende Umsetzung statt: $6V_2O_5 + 2KCN = 5V_2O_4 + V_2O_5 \cdot K_2O + 2CO_2 + N_2$, und bei Ueberschuss von Cyankalium die Reaction: $5V_2O_5 + 2KCN = 3V_2O_4 + 2V_2O_4 \cdot K_2O + 2CO_2 + N_2$ statt; letzterenfalls tritt stets etwas V_2O_3 auf; selbiges entsteht ausschliesslich beim Zusammenschmelzen von Cyankalium mit Vanadinsäure $5V_2O_5 + 4KCN = 4CO_2 + V_2O_3 + 2K_2O + N_2$. — Die Haloëdsalze des Natriums und Ammoniums wirken ähnlich denjenigen des Kaliums.

Gabriel.

Ueber die Fluorverbindungen der Metalloide von Guntz (*Compt. rend.* 108, 58). Durch Einwirkung von Chlorkohlenstoff, Schwefelchlorid, Phosphortri- und oxychlorid auf Fluorblei hat Verfasser Chlorblei und Fluorverbindungen erhalten. Die mittelst Phosphortri- und oxychlorid erhaltenen Fluoride zeigten die von Moissan (*diese Berichte* XVIII, Ref. 403) geschilderten Eigenschaften. Gabriel.

Beiträge zur Chemie des Mangans und Fluors von Odin T. Christensen (*Journ. pr. Chem.* [2] 34, 41—). Die Angabe von Nicklès, dass durch die Einwirkung von chlorwasserstoffhaltigem Aether auf Mangansuperoxyd Mangantetrachlorid gebildet werde, steht im Widerspruche mit der vom Verfasser früher (*s. diese Berichte* XVI 2495) beobachteten Bildung von pyrophosphorsaurem Manganoxyd-Natron $Mn_2Na_2 \cdot 2P_2O_7 + 10H_2O$ aus Natriumpyrophosphat und einer frisch bereiteten Lösung von Manganhyperoxyd in Salzsäure. Durch neue Versuche hat Verfasser das Verhältniss zwischen der Anzahl von Manganatomen und wirksamen Chloratomen in den ätherischen Lösungen von Nicklès jodometrisch ermittelt und wie 1:1 gefunden, während es im Tetrachlorid 1:2 ist. Aus Fluorwasserstoffsäure und Manganhyperoxyd bildet sich gleichfalls nur Mn_2F_6 , so dass also das

von Nicklès dargestellte Doppelsalz nicht $2\text{KF} \cdot \text{Mn F}_4$ sondern $4\text{KF} \cdot \text{Mn}_2\text{F}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ ist, wie durch die jodometrische Bestimmung des wirksamen Fluors bewiesen wurde. Das Salz verliert bei 100° kein Wasser; beim Erhitzen mit Bleioxyd im Luftstrome giebt es 2 Moleküle ab. Durch Lösen des Manganoxydes in Flusssäure und Fällen der Lösung mit Fluorammonium oder Fluornatrium werden die wasserreichen Salze $4\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{Mn}_2\text{F}_6$ und $4\text{NaF} \cdot \text{Mn}_2\text{F}_6$ erhalten. Alle drei Alkalisalze sind roth und werden durch Wasser zersetzt. Verfasser hat weiterhin noch die Salze $2\text{AgF} \cdot \text{Mn}_2\text{F}_6 + 14\text{H}_2\text{O}$, $2\text{ZnF}_2 \cdot \text{Mn}_2\text{F}_6 + 8\text{H}_2\text{O}$ und die gleich dem letzteren zusammengesetzten Doppelsalze mit Kobalt und Nickel dargestellt. Die Alkalidoppelsalze von Manganidfluorid sind analog den bekannten Doppelsalzen von Aluminium, Eisen und Chrom; nur die Aluminiumverbindung kann durch Kochen von Aluminiumoxydhydrat mit Fluornatrium erhalten werden; für die isomorphen Basen hat diese Reaction keine Geltung. — Bei der Elektrolyse einer Lösung von Manganidfluorid in Flusssäure entsteht eine reichliche Menge Uebermangansäure am positiven Pol. — Beim Erhitzen der Manganidfluoride im Platinrohre in einem Strome von reinem trockenem Sauerstoff oder Stickstoff entwickelt sich anfangs ein Gas, welches Jod aus festem Jodkalium und Brom aus Bromkalium frei macht; später wird das Rohr porös. Im wasserfreien Zustande werden die Alkalimanganidfluoride von der Hitze selbst des Gebläses nur wenig angegriffen und behalten ihre Farbe. — Atomgewicht des Fluors. Da das Atomgewicht des Mangans sehr genau bekannt ist, so wurde das sehr leicht in reinem Zustande gewinnbare Manganidfluorammonium zur Atomgewichtsbestimmung des Fluors benutzt, indem das wirksame Fluor jodometrisch gemessen wurde. Das Mittel aus vier Versuchen ergab für $\text{H} = 1:\text{F} = 18,94$; für $\text{O} = 16:\text{F} = 18,99$.

Schertel.

Ueber die Zerlegung der Fluorwasserstoffsäure durch den elektrischen Strom von H. Moissan (*Compt. rend.* 103, 202--205). (Vorläufige Notiz: ebend. 102, 1543). Fluorwasserstoffsäure (Siedepunkt $19,5^\circ$), welche durch Erhitzen von sorgfältig getrocknetem Fluorwasserfluorkalium bereitet war, wurde in einem U-rohr aus Platin, welches in flüssigem Chlormethyl stand, mittelst 20 grossen Bunsenelementen elektrolytirt. Das U-rohr trug an seinen beiden oberen Enden Gasentbindungsröhren und seine beiden Schenkel sind durch Pfropfen aus Flusspath geschlossen, welche von Platindrähten durchsetzt sind; der positive Pol besteht aus Platiniridium, welches 10 pCt. Iridium enthält. Solange noch Spuren von Wasser in der Säure vorhanden sind, tritt am positiven Pol Ozon auf. Ist aber das Wasser zersetzt, so leitet die Säure nicht mehr den Strom und wurde deshalb mit etwas Fluorwasserstofffluornatrium wieder leitend gemacht. Nun-

mehr entwickelt sich am negativen Pol Wasserstoff und am positiven ein farbloses Gas. In letzterem verbrennt krystallisiertes Silicium zu Siliciumfluorid, ebenso aber schwieriger diamantartiges Bor zu Borfluorid, ferner verbrennen Arsen- und Antimonpulver, Schwefel und Jod; mit Wasser setzt sich das Gas in Ozon und Fluorwasserstoff um; erwärmtes Eisen- und Manganpulver verbrennen unter Funken sprühen, organische Stoffe werden stark angegriffen, Kork verkohlt sofort und entzündet sich, Alkohol, Aether, Benzol, Terpentinöl und Petroleum fangen Feuer. Ein Gemisch von Ozon und Fluorwasserstoff zeigt die beschriebenen Reactionen nicht, es liegt also Fluor oder ein Wasserstoffperfluorid vor. (Vergl. folg. Ref.)

Gabriel.

Neue Untersuchungen über die Zersetzung der Flusssäure durch den elektrischen Strom von H. Moissan (*Compt. rend.* 103, 256—258.) Das in dem vorangehenden Referat beschriebene Gas lässt sich auch bereiten durch Elektrolyse des getrockneten und (bei 110°) geschmolzenen Fluorwasserstofffluorkalium; doch werden dabei die Platingefässe heftig angegriffen. Das fragliche Gas ist offenbar Fluor und nicht Wasserstoffperfluorid, da es über glühendes Eisen geleitet keinen Wasserstoff liefert, und die Gewichtszunahmen, welche das Eisen bei diesem Versuch zeigt, dem Wasserstoffquantum entspricht, welches sich während des Versuches am andern (negativen) Pole des Apparates entwickelt.

Gabriel.

Ueber Uranverbindungen von Georg Alibegoff (*Ann.* 238, 117—143). Verfasser hat von den Verbindungen im besondern die niederen und höchsten Verbindungsformen untersucht, weil letztere die Stellung des Urans zu anderen Elementen charakterisiren und die Eigenschaften der übrigen Oxydationsstufen erschliessen lassen. — Uransubbbromür (Urantribromid) UBr_3 (oder U_2Br_6 ?) erhielt man durch Erhitzen von Urantetrabromid im Wasserstoffstrom als dunkelbraune, beim Schmelzen dunkelgrünlich erscheinende, nadel förmige, sehr hygroskopische Krystalle, welche unter Zischen mit Wasser eine purpurrothe Lösung geben, und im Wasserstrom nicht weiter reducirbar sind. Wasserfreies Urantetraoxyd NO_4 konnte nach den Angaben Fairley's durch Einwirkung von Wasserhyperoxyd auf Uranyl Salz bei Anwesenheit von Schwefelsäure nicht erhalten werden, und ebensowenig gelang es die Verbindung durch Entwässern des wasserhaltigen Tetraoxyds, $UO_4 \cdot 2H_2O$, zu gewinnen; Fairley's vermeintliche Verbindung $UO_4 + 4H_2O$ kann nicht als eine Substanz bestimmter Zusammensetzung angesehen werden, denn sie zeigte variablen Wassergehalt und näherte sich beim Trocknen im Exsiccator der Formel $UO_4 + 2H_2O$. — Das Silberuranat $Ag_2U_2O_7$, welches auf dem von Guyard angegebenen Wege (durch Eintragen von Silberoxyd in Uranyl nitratlösung) nicht erhalten werden kann,

(vielmehr entstanden basische Salze schwankender Zusammensetzung), bildet sich dagegen, wenn man Silbernitrat im Oelbad schmilzt, und dazu amorphes, trockenes Kaliumuranat setzt; die Schmelze wird mit eiskaltem Wasser ausgezogen, das gelbrothe amorphe Pulver ist leicht in Säuren, nicht in Wasser löslich. Guyard's Uranat $\text{Ag}_2\text{U}_2\text{O}_{11}$, welches durch Eintragen von Uranoxyd (oder Uranoxydkali) in Silbernitratlösung entstehen soll, war überhaupt nicht zu erhalten, vielmehr traten anscheinend die nämlichen basischen Salze, wie oben, auf. Hiernach ist also das Urantetraoxyd als die höchste Verbindungsform des Urans zu betrachten. Sulfide des Urans. Durch Ueberleiten von Schwefelwasserstoff über Urantetrachlorid ist von Hermann, und durch Erhitzen von Uran mit Schwefel von Pélilot. Urandisulfid US_2 dargestellt worden; Verfasser hat die beiden nachstehend beschriebenen Sulfide entdeckt: 1) Uransesquisulfid U_2S_3 bildet sich, wenn man über reines Urantribromid (siehe oben) unter allmählich gesteigerter Erwärmung Schwefelwasserstoff leitet, dabei muss man, um eine Beimengung von Oxysulfid zu vermeiden, die Luft sorgfältig ausschliessen. Das Sesquisulfid ist grauschwarz, bildet schwarzes Pulver, haucht an der Luft Schwefelwasserstoff aus, wird fast nicht von Salzsäure und verdünnter Salpetersäure, angegriffen, von concentrirter rauchender Salpetersäure unter Feuererscheinung und von Königswasser ruhig oxydirt; 2) Uranmonosulfid US , die erste Verbindung, in welcher Uran zweiwerthig fungirt, ist schwarz, amorph und pulverig und entsteht langsam, wenn man reinen, trocknen Wasserstoff über erhitztes Uransesquisulfid leitet. (Die Schwefelwasserstoffabgabe hört selbst nach 5tägiger Reaktionsdauer noch nicht völlig auf.) — Das Studium dieser Schwefelverbindungen lässt erkennen, dass Uran sich viel mehr dem Chrom als den ihm dem Atomgewicht nach nächststehenden Elementen Molybdän und Wolfram analog verhält. Verfasser stellt schliesslich die Chloride, Sulfide und Oxyde des Chroms, Molybdäns, Wolframs und Urans nach Atomgewichtszahlen und Verbindungsformen unter Angabe der ihnen eigenthümlichen Farben tabellarisch zusammen, und discutirt die dabei sich ergebenden Regelmässigkeiten. Gabriel.

Trennung des Urans von den alkalischen Erden und Alkalien und Bestimmung desselben von Georg Alibegoff (*Ann.* 233, 143 bis 153). Die Angabe Foullon's (*Jahrb. geol. Reichsanst.* 33, 1883, 23), dass entgegen älteren Angaben Uran und Calcium mittelst Schwefelammoniums nicht getrennt werden können, bestätigt der Verfasser und ferner, dass mit dem von Foullon vorgeschlagenen Ammoniumoxalat und -carbonat zwar bessere Resultate, als mit Schwefelammonium erzielt, aber eine vollständige Trennung nicht erreicht wird. Verfasser benutzt zur Abscheidung des Urans (eventuell bei Anwesenheit von alkalischen Erden, Alkalien oder Magnesia) Quecksilberoxyd und verfährt wie

folgt: Uranylchloridlösung wird nach Zusatz einiger Tropfen Salmiaklösung zum Kochen erhitzt, mit reinem, aufgeschlammtem Quecksilberoxyd versetzt, nochmals unter Umschwenken aufgekocht, schnell abgekühlt, die Fällung (aus Uranylhydroxyd und basischem Quecksilberuranat bestehend) decantirt, abfiltrirt, mit kaltem, salmiakhaltigem Wasser gewaschen und durch Glühen in Uranoxyduloxyd übergeführt. Sind im Verhältniss zum Uran viel Calcium und Strontium vorhanden, so muss man die Fällung nach dem Decantiren erst ein paar Mal mit salmiakhaltigem Wasser aufkochen und dann nach dem Erkalten filtriren. Nicht so gut gelingt die Trennung des Urans vom Baryum. Bei Anwesenheit von Magnesiumchlorid muss zunächst genügend Salmiak zugesetzt und die Lösung aufgekocht werden, weil sonst Magnesia durch Quecksilberoxyd ausfällt. — Es mag hervorgehoben werden, dass die Abscheidung des Urans zwar aus Uranylchloridlösung durch Quecksilberoxyd in der Hitze eine vollständige ist, dass dagegen aus den Uransalzen der Sauerstoffsäuren durch Quecksilberoxyd das Uran entweder gar nicht oder nur theilweise, und erst nach vorangehendem Zusatz von Salmiak oder Kochsalz vollständig oder fast vollständig abgeschieden wird.

Gabriel.

Beiträge zum Studium der Platinsalze von Eugen Prost (*Bull. soc. chim.* 46, 156—161). Wird eine Lösung von Platinoxidhydrat in concentrirter Salpetersäure eingedampft, so erhält man einen rothen, in Wasser unlöslichen Rückstand von der Zusammensetzung $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{PtO}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Aus der Lösung des Platins in Salpetersäure fällt Wasser ein gelbes Hydrat $\text{PtO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; durch weitere Verdünnung des Filtrates wurden Hydrate von der Formel $\text{Pt}_3\text{O}_4 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Pt}_5\text{O}_{11} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ erhalten. Durch Eindampfen der Lösung von Platinoxidhydrat in Ueberchlorsäure im Vacuum resultirt ein in Wasser unlöslicher, rother Körper $\text{Pt}_6\text{ClO}_9 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$. Das Platinsulfat, welches nach Davy's Methode durch Oxydation des Schwefelplatins mit rauchender Salpetersäure dargestellt wurde, erhält sich unverändert, so lange noch nicht alle Salpetersäure entfernt ist. Ist die Salpetersäure gänzlich weggedampft, so fallen beim Verdünnen des Rückstandes mit Wasser oder beim Kochen basische Niederschläge, deren chemische Individualität nicht erwiesen ist. Es gelang nicht, neutrale Doppelsalze von Platinsulfat mit Ammonium-, Rubidium- oder Kaliumsulfat zu erhalten.

Schertel.

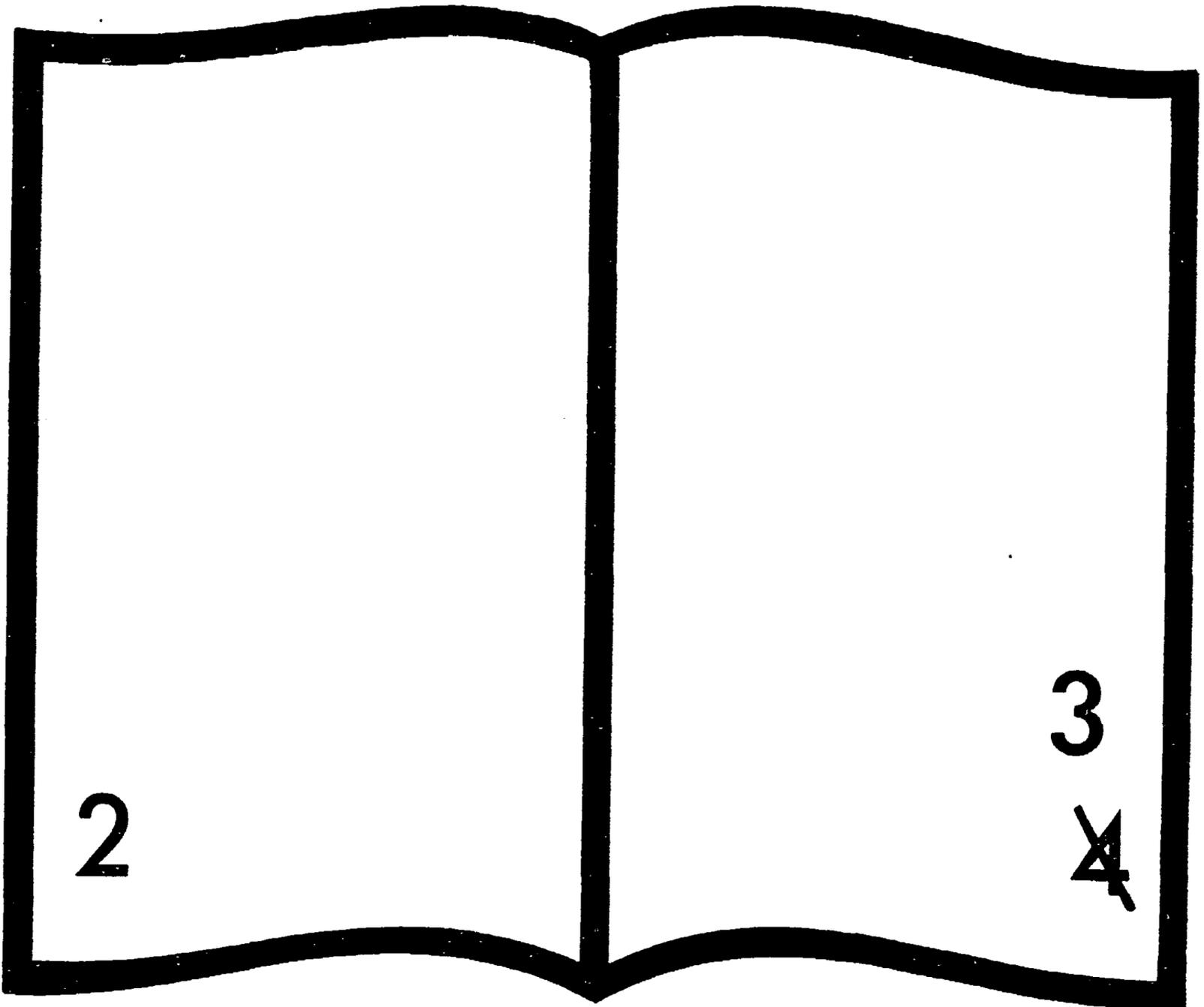
Untersuchungen über das Titan von O. von der Pfordten; I. Abtheilung (*Ann.* 284, 257—299). Verfasser hat den Plan, die Titansulfide zur Atomgewichtsbestimmung zu verwenden (vergl. diese Berichte XVII, 727) aufgegeben im Hinblick auf Thorpe's Untersuchungen und die experimentellen Schwierigkeiten. Vorliegende Abhandlung beschäftigt sich mit den Titansulfiden. Zur Erlangung

der nachstehenden Resultate ist sorgfältige Reinigung der angewandten Gase nöthig. Verfasser fand, dass reiner Schwefelwasserstoff erhalten wird, wenn man das Gas mit Chromchlorid von Sauerstoff befreit (*diese Berichte* XVIII, Ref. 262) und dann mit Phosphorperoxyd trocknet, und dass der aus Zink und Säure bereitete Wasserstoff keinen Sauerstoff enthält. Die übrigen Resultate giebt der Autor wie folgt: Für Titan und eine Reihe anderer Elemente, welche grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, eignet sich die Methode zur Gewinnung von Sulfiden aus Chlorid und Schwefelwasserstoff besser als die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Oxyde, wobei keine reinen Producte entstehen. — Schwefelwasserstoff reducirt bei niedriger Temperatur das Titantetrachlorid zu Dichlorid und bildet bei höherer eine andere Verbindung (Sulfochlorid?); bei Rothgluth entsteht dagegen reines, krystallisirtes Titandisulfid, da sich die erstgebildeten Producte auch weiter in dieses umwandeln. — Titandisulfid wird von sauerstofffreier Kohlensäure reducirt; im Stickstoff zerfällt es zu Sesquisulfid ebenso im Wasserstoffstrom bei der in einem Glasrohr erreichbaren Hitze; bei Platinrothgluth wird es durch Wasserstoff zu Monosulfid reducirt. — Bezüglich der Eigenschaften der drei Sulfide sei Folgendes angeführt: Alle drei sind beständig, am beständigsten das Monosulfid; sie werden nicht bei gewöhnlicher Temperatur, aber leicht beim Glühen an der Luft oxydirt; sie zersetzen weder kalt noch bei 100° Wasser, dagegen verhindert eine Spur Wasser oder Sauerstoff ihre Entstehung, weil diese eben nur bei einer Temperatur stattfindet, bei welcher auch die Sulfide jedenfalls Wasserdampf zersetzen. Die zur Unterscheidung brauchbaren Reactionen sind folgende:

	TiS ₂	Ti ₂ S ₃	TiS
Farbe	messinggelb	grauschwarz	braunroth
Strich	gelb	schwarz	schwarz
Kalte conc. HNO ₃	gelb	grün	schwachgrün
Natronlauge	zersetzt	nicht	nicht
Flusssäure löst	im Wasserbad	bei höherer Temp.	nicht
Salpetersalzsäure löst	leicht	leicht	schwierig

Gabriel.

Ueber krystallisirtes Baryum- und Strontiumtitanat von L. Bourgeois (*Compt. rend.* 103, 141 — 144). Durch Zusammenschmelzen von Titansäure und Baryumcarbonat in äquivalenten Mengen mit überschüssigem Baryumchlorid bei Hellrothgluth und Auswaschen der Schmelze mit salzsäurehaltigem Wasser erhält man ein sandiges, honiggelbes bis hellbraunes Krystallpulver (orthorhombisch) von



2

3

~~4~~

$2 \text{BaO} \cdot 3 \text{TiO}_2$; Dichte 5.91. Auf analoge Weise entsteht als graues oder hellbraunes Krystallpulver $2 \text{SrO} \cdot 3 \text{TiO}_2$ von der Dichte 5.1. Mittelst Chlorkalium wird auf nämlichem Wege CaOTiO_2 (Perowskit) gewonnen.

Gabriel.

Einwirkung von gewissen Säuren, Alkalien und Salzlösungen auf einige der in der Technik am meisten verwendeten Metalle von G. Lunge (*Chem. Ind.* 1886, 47). Die Untersuchungen wurden bei möglichstem Luftabschluss ausgeführt und betreffen die Wirkung von gewöhnlicher Schwefelsäure verschiedener Concentration auf Guss-eisen (von wechselnder Zusammensetzung), welche Wirkung sich bei allen untersuchten Sorten als unbedeutend erwies bei gewöhnlicher Temperatur; bedeutender ist der Angriff beim Siedepunkt des Wassers, bei welcher Temperatur eine 50grädige Säure etwa die $1\frac{1}{2}$ fache einer 60grädigen, die 3fache Wirkung einer 66grädigen Säure ausübt. — Stärkere Unterschiede zeigen sich beim Siedepunkte, bei welchem eine 60grädige Säure 10—20 mal so stark, als eine 66grädige wirkt, während die 50grädige bei ihrem Siedepunkt (147°) merklich schwächer wirkt, als die 60grädige bei dem ihrigen (200°). Für 66grädige Säuren zeigen die verschiedenen untersuchten Eisenmischungen keinen Unterschied, wie auch gegenüber schwächeren Säuren bei $0-100^\circ$. — Beim Siedepunkt der schwächeren Säuren erweist sich Holzkohlenroheisen und Hartguss am beständigsten. Weiter studirt sind: die Wirkung von Schwefelsäuremonohydrat auf verschiedene Metalle (wie Gusseisen, Schmiedeeisen, Kupfer, Blei); ferner die Einwirkung von Chlornatrium und Chlorammonium-Lösungen, sowie von Natronlauge, Schwefelnatrium und Natriumsulfat auf Metalle. Details siehe im Original.

viii.

Der Einfluss des Arsengehalts auf das Volumgewicht der 66grädigen Schwefelsäure des Handels von R. Kissling (*Chem. Ind.* 1886, 137). Die vom Verfasser in einer Tabelle zusammengestellten Volumgewichte reiner und Arsenhaltiger Schwefelsäure lassen erkennen, in wie weit bestimmte Mengen von As_2O_3 das spezifische Gewicht der Säure erhöhen.

viii.

Spezifische Gewichte einiger Lösungen von G. Th. Gerlach (*Chem. Ind.* 1886, 241). Zur Vervollständigung der vom Verfasser und anderen zusammengestellten Tabellen der spec. Gewichte von Salzlösungen sind in dieser Hinsicht die Lösungen von essigsaurem Kali, essigsaurem Natron, neutralem weinsaurem Kali und Natronkali, von kohlsaurem Kali und Kalialaun, von Manganvitriol, unterschwefligsaurem Natron, salpetersaurem Ammoniak, salpetersaurem Kalk, Oxalsäure bei verschiedenen Temperaturen untersucht, sowie das spec. Gewicht von festem Aetznatron und Aetzkali bestimmt worden.

viii.

Ueber den Irrthum in der Nitrometeruntersuchung von Thomas Bayley (*Chem. News* 54, 6).

Zersetzung von Ammoniak durch Elektrolyse, ein Vorlesungsexperiment von A. Irving (*Chem. News* 54, 16). Die Abhandlung enthält nichts weiter als die Beschreibung eines von A. W. Hofmann angegebenen und in jedem grösseren Lehrbuch erwähnten Vorlesungsexperimentes.

Freund.

Ueber einen Thermoregulator für niedrige Temperaturen von F. W. Dafert (*Chem. Ztg.* 52, 789). Der Apparat ist ohne Zeichnung nicht ohne Weiteres verständlich.

Freund.

Darstellung der Chromammoniakverbindungen als Vorlesungsversuch von K. Kraut (*Chem. Ztg.* 54, 820). Ein Erlenmeyer'scher Kolben wird mit 30 g Zinkblech und 20 g doppelt-chromsaurem Kali beschickt und alsdann mit einem Kork verschlossen, durch dessen Bohrungen ein Hahndrichter, eine kurze rechtwinklig gebogene und endlich eine zwisehenklige Glasröhre hindurchgehen, deren einer Schenkel bis auf den Boden des Kolbens hinabreicht. Lässt man jetzt durch den Trichter conc. Salzsäure einfließen, so wird durch den Wasserstoff die Chromsäure alsbald reducirt und die Flüssigkeit färbt sich in Folge der Bildung von Chromchlorür tiefblau. Taucht man jetzt den ausserhalb des Kolbens befindlichen Schenkel der einen Röhre in eiskaltes, mit Salmiak gesättigtes Ammoniakwasser, so treibt, sobald man das kurze Knierohr mit dem Finger schliesst, der sich entwickelnde Wasserstoff die blaue Chromchlorürlösung in das Ammoniakwasser. Die so entstandene Flüssigkeit verteilt man in mehrere, grosse Kolben und bringt dieselbe durch heftiges Schütteln mit der darin enthaltenen Luft in Berührung. Die vorher blaue Lösung nimmt hierbei eine blutrothe Farbe an und scheidet reichliche Mengen von Rhodochromchlorid aus.

Freund.

Ueber eine einfache Wasserluftpumpe von Otto N. Witt. (*Chem. Ztg.* 50, 760). Die Construction dieser Pumpe beruht auf dem Princip der Ausnützung der lebendigen Kraft fliessenden Wassers. Der Apparat ist leicht herzustellen und wird von dem Verfasser besonders dann zur Anwendung empfohlen, wenn die Bedingungen zur Anlage anderer Pumpen, d. h. grosses Gefälle oder starker Wasserdruck, nicht vorhanden sind.

Freund.

Organische Chemie.

Ueber die Veränderungen, welche das Aethylen durch Hitze erleidet von D. T. Day (*Amer. Chem. Journ.* 8, 153). Wurde Aethylen in einem Apparate, welcher die Erzeugung constanter Temperaturen und die Beobachtung von Volumveränderungen gestattete, während 24 Stunden auf 350—355° erhitzt, so zeigte sich nach dem Abkühlen eine Contraction des Volumens. Das Gas besass nun einen unangenehmen scharfen Geruch nach Naphtalin und wurde von rauchender Schwefelsäure ohne Rückstand von Methan oder Wasserstoff völlig absorbirt. Das Condensationsproduct musste aber der Aethylenreihe zugehören. Weitere Condensation fand statt beim Erhitzen auf 375°, auch dann war noch alles Gas durch rauchende Schwefelsäure absorbirbar. Nach 171stündigem Erhitzen auf 400° war weitere Contraction nicht mehr zu beobachten; das rückständige Gas wurde zum Theil schon von gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure absorbirt, der Rest aber auch durch rauchende Schwefelsäure nicht mehr aufgenommen. Die Analyse des Gases ergab 15.6 pCt. Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_n H_{2n}$; 24.8 pCt. $C_2 H_6$; 22.3 pCt. CH_4 . Schortel.

Ueber den Einfluss der Masse auf die Chlorirung brennbarer Gase von Adolf Römer (*Ann.* 288, 172—215). Verfasser beschreibt und erläutert durch Zeichnung die Apparate, deren er sich zur Bestimmung der Einwirkung von Chlor auf brennbare Gase und deren Gemische bedient hat. (Darstellung der angewandten Gase.) Aus seinen Versuchen ergibt sich, dass die Homologen des Aethans (Aethan, Propan), das Acetylen und das Kohlenoxyd sich gegen Chlor wie Wasserstoff verhalten; sie verbinden sich mit Chlor nur unter Einwirkung des Lichts und zwar nur, wenn sie gemischt demselben ausgesetzt werden; eine getrennte Insolation ist für sie ganz ohne Wirkung. Dagegen vereinigen sich die Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_n H_{2n}$ auch ganz ohne jede Mitwirkung des Lichts. — Da das verschiedene Verhalten der Kohlenwasserstoffe gegen Chlor wohl für die betreffenden Kohlenstoffbindungen charakteristisch ist, so wurde auch Benzol in ähnlicher Weise geprüft, um zu erfahren, ob es der Aethanreihe oder der Aethylenreihe entsprechende Bindungen besitzt; der Versuch ergab, dass ersteres der Fall ist (falls der Unterschied des Verhaltens gegen Chlor massgebend ist). — Bei der Untersuchung der Einwirkung von Chlor auf Gemenge zweier brennbaren Gase (Zusammenstellung pg. 209) ergab sich zunächst, dass nicht allgemein, sondern nur bei Gemischen von Methan und Wasserstoff, Kohlenoxyd und Wasserstoff, Propan und Acetylen eine Vertheilung des Chlors

auf beide Gase eintrat; bei Gemischen von Propan oder Acetylen mit Wasserstoff geht alles Chlor an Propan respective Acetylen, und bei einem Gemisch von Propan mit Methan verbindet sich nur das überflüssige Chlor mit Methan. Ferner lässt sich schliessen, dass das Guldberg-Waage'sche Gesetz in der für nicht umkehrbare Reactionen gültigen Form auf Reactionen, welche bei der Einwirkung von Chlor auf brennbare Gase vor sich gehen, direct jedenfalls nicht anwendbar ist.

Gabriel.

Zur Kenntniss der Halogenüberträger von C. Willgerodt (*Journ. pr. Chem.* 84, 264—291). Es giebt addirende Halogenüberträger, wie Thonerde und Alaun, und substituierende Ueberträger. Letztere lassen beim Einleiten von Chlor in Benzol die Bildung von Benzolhexachlorid nicht zu, veranlassen vielmehr sofort die Bildung von Substitutionsproducten. Nach den natürlichen Gruppen des periodischen Systems geordnet sind die Haloide der Elemente der 1. Gruppe, der Alkalimetalle, des Silbers und Kupfers keine Ueberträger. Nur das Gold macht eine Ausnahme. Die Elemente der 2. Gruppe, die alkalischen Erdmetalle, Zink, Quecksilber sind keine Ueberträger. Von der 3. Gruppe überträgt Thallium sehr energisch und besser als Aluminium. Von der 4. Gruppe ist Zinn ein guter Ueberträger. Von der 5. Gruppe sind Stickstoff, Phosphor und Arsen keine Ueberträger, Antimon ein hervorragender und besser als Wismuth. Von der 6. Gruppe überträgt Schwefel, Tellur und Molybdän, Selen nicht. Jod ist ein wirksamer Ueberträger. Eisen ein vorzüglicher. Die Halogenübertragung der Elemente erscheint zum Theil als eine Function ihrer Atomgewichte und sobald sie in einer natürlichen Gruppe mit einem Element von bestimmtem Atomgewicht begonnen hat, scheint diese Fähigkeit auch den folgenden Gliedern mit höherem Atomgewicht und zwar in höherem Grade eigen zu sein, wenn dieselben die zur Uebertragung erforderlichen Verbindungsformen zu bilden vermögen. So scheint das Blei der 4. Gruppe desshalb kein Ueberträger zu sein, weil es kein Tetrachlorid bildet. Ordnet man die Halogenüberträger nach den Perioden, so stellt sich heraus, dass kein Element der ersten Periode mit den kleinsten Atomgewichten der Elemente der natürlichen Gruppen ein Ueberträger ist. In der zweiten Periode ist das Aluminium ein hervorragender, der Schwefel ein schwacher Ueberträger; in der dritten Periode ist nur das Eisen bemerkenswerth. Die vierte Periode zeichnet sich durch auffallende Impotenz aus, aus der fünften ist Molybdän nennenswerth. Die sechste Periode enthält vorzügliche Ueberträger im Zinn, Antimon, Tellur und Jod. Aus der zehnten Periode sind Gold, Thallium und Wismuth zu nennen. Nach der Ansicht des Verfassers sind die Halogenüberträger dadurch wirksam, dass sie Molekularadditionen mit den zu halogenirenden aroma-

tischen Substanzen bilden, die durch die Halogene leichter angreifbar sind, als die freien organischen Verbindungen. (Vergl. auch *diese Berichte* XVIII, Ref. 495.)

Schotten.

Einwirkung einiger organischer Chloride auf Diphenyl bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid von P. Adam (*Compt. rend.* 108, 207—208). In eine Mischung von 15 Theile geschmolzenem Diphenyl und 1 Theil Aluminiumchlorid wird 1 Theil Methylenchlorid geleitet, die Masse bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung auf dem Wasserbad erwärmt, mit Wasser gewaschen und destillirt. Man erhält Fluoren (Diphenylmethan) $(C_{12}H_8):CH_2$, welches bei 113° schmilzt, bei $300-305^\circ$ siedet; ferner geht gegen $310-320^\circ$ eine Substanz über, welche wie Diphenyl-Diphenylmethan $CH_2 \cdot (C_6H_4 \cdot C_6H_5)_2$ bei 161° schmilzt. — Bei Einwirkung von Chlormethyl auf Diphenyl entstehen sehr viele Verbindungen.

Gabriel.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe des kaukasischen Erdöls von Wl. Markownikoff (*Ann.* 234, 89—115. Vergl. Markownikoff und Ogloblin, *diese Berichte* XVI, 1873). Naphta von der Bachalany-Ebene auf der Halbinsel Apscheron in der Nähe von Baku enthält nach den Untersuchungen des Verfassers in der Fraction 85—250 folgende aromatischen Kohlenwasserstoffe: Benzol, Toluol, Isoxytol, Pseudocumol, Mesitylen, Durol, Isodurolo und andere Isomere von $C_{10}H_{14}$, Diäthyltoluol und dessen Isomere endlich folgende Kohlenwasserstoffe unbekannter Struktur: $C_{11}H_{14}$ (Siedepunkt circa 240°) $C_{11}H_{12}$, $C_{12}H_{14}$, $C_{13}H_{14}$ (Propyl- oder Pseudopropylnaphtalin?). Die 4 letztgenannten Körper werden charakterisirt durch die Verbindungen: $C_{11}H_{11}Br$ (Oel), $C_{11}H_{13}SO_3Na$, (hygroskopisch), $C_{12}H_{12}(SO_3)_2Ba + 6H_2O$ (glänzende Tafeln), $C_{12}H_{12}(SO_3Na)_2 + 3H_2O$ (Nadeln), $C_{13}H_{13}SO_3Na + H_2O$ (silberglänzende Blättchen). — Der bis 210° siedende Theil des Erdöls enthält nur Homologe der Benzolreihe C_nH_{2n-6} , oberhalb dieser Temperatur treten Verbindungen C_nH_{2n-8} und schliesslich noch wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe auf; die untersuchten Körper letzterer Kategorie ($C_nH_{2n-8-10-12}$) sind keinesfalls sogenannte ungesättigte Kohlenwasserstoffe, sondern vermuthlich Repräsentanten neuer Reihen und zwar, wie die Naphtene C_nH_{2n} , vorläufig zu den aromatischen Verbindungen zu zählen. Die Quantität der aromatischen Kohlenwasserstoffe ist entgegen früherer (l. c.) Schätzung geringer als 10 pCt.

Gabriel.

Einwirkung des wasserfreien Baryts auf Methylalkohol von de Forevand (*Compt. rend.* 102, 1557—1559). Die früher (*diese Berichte* XIX, Ref. 485) beschriebene Verbindung $4CH_4O \cdot 3BaO$ entsteht auch, wenn der angewandte Holzgeist selbst 2—3 pCt. Wasser enthält, indem bei der Destillation der Lösung (im Wasserstoffstrom

bei 135°) mit dem Alkohol gleichzeitig das Wasser fortgeführt wird. Wenn man dagegen die Lösung nicht bei 135° sondern in der Kälte über Schwefelsäure oder Kali verdunsten lässt, so scheiden sich glänzende Prismen von $2\text{CH}_4\text{O} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ab, welche im Wasserstoffstrom auf 135° erhitzt in $4\text{CH}_4\text{O} \cdot 3\text{BaO}$ übergehen. Die Betrachtung der Bildungswärmen macht es verständlich, warum beim Auflösen von Baryt in Holzgeist das erwähnte Hydrat und nicht die wasserfreie Verbindung oder gar $\text{CH}_3\text{O ba}$ entsteht. (Vergl. auch das folgende Referat.)

Gabriel.

Ueber das Barythydrat: $\text{BaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ von de Forcrand (*Compt. rend.* 108, 59—61. (Vergl. das vorangehende Referat.) Wenn man die Verbindung $2\text{CH}_4\text{O} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auf 135° im Wasserstoffstrom erhitzt, so entsteht nicht der Körper $4\text{CH}_4\text{O} \cdot 3\text{BaO}$, sondern normales Bariumhydrat $\text{Ba}(\text{OH})_2$; dagegen geht sie im trockeneren Vacuum in ein weisses Pulver über, welches nahezu die Zusammensetzung $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ aufweist. Letzteres Hydrat zeigt die Lösungswärme 4.34 cal bei 12°, und liefert beim Lösen in Methylalkohol bei 10° 10.43 cal.

Gabriel.

Ueber ein krystallisiertes Kaliumalkoholat von Engel (*Compt. rend.* 108, 155—157). Alkoholisches Kali wirkt bald wie Kaliumäthylat, bald wie wässriges Kali; Verfasser erklärt das aus folgenden Beobachtungen. Wenn man Alkohol mit Kali völlig sättigt, so besteht die Lösung aus 2 Schichten: die untere stellt wässriges Kali dar, die obere, hellbraune enthält 20 pCt. Kalium, hat die Dichte 1.039 und scheidet bei 24stündigem Stehen grosse farblose, fettig anzufühlende Blätter ab, welches sich äusserst leicht an der Luft verändern und die Zusammensetzung $\text{KOH} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ besitzen; Verfasser nennt sie Kalialkohol, weil in ihnen der Alkohol nach Art des Krystallwassers im Kalihydrat $\text{KOH} + 2\text{HO}$ vorhanden ist, und unterscheidet sie dadurch von den Verbindungen CH_3OR , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OR}$ u. s. w., welche er ausschliesslich Methylate, Aethylate u. s. w. zu nennen vorschlägt. Durch Erwärmen schmilzt das Kalialkoholat und geht in Kaliumäthylat über: es entstehen nämlich (schnell bei 100—120°) 2 Schichten, deren untere aus wässrigem Kali besteht, während die obere zu feinen zerfliesslichen Nadeln erstarrt, deren Zusammensetzung anscheinend durch die Formel $\text{C}_2\text{H}_5\text{KO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ zu geben ist.

Gabriel.

Ueber Kalialkohol von E. J. Maumené (*Compt. rend.* 108, 215—216). Im Anschluss an Engel's Mittheilung (vergl. vorangehendes Referat) bemerkt Verfasser, dass er bereits früher (1872) ein krystallisiertes Alkoholat beschrieben hat, welches auf 1 Molekül KOH 2.44 Molekül $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ enthält.

Gabriel.

Wirkung der Halogene auf die Selenocyanate der Alkalien von A. Verneuil (*Bull. soc. chim.* XLVI 193—197. Siehe *diese Berichte* XVII, Ref. 64). Leitet man einen mit Chlor schwach beladenen Luftstrom auf die Oberfläche einer 10procentigen Lösung von Selenocyanalkalium, so entsteht zuerst ein krystallischer rother Niederschlag, der sich langsam in einen gelben Körper verwandelt, welcher aus siedendem Chloroform in gelben Blättchen von der Zusammenstellung $(\text{CN})_2\text{Se}_3$ krystallisirt. Diese Verbindung zerfällt in kochendem Wasser nach der Gleichung $2(\text{CN})_2\text{Se}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CNH} + \text{SeO}_2 + 5\text{Se}$. Suspendirt man im Wasser kohlensauren Kalk, so verläuft die Zersetzung in folgender Weise: $2(\text{CN})_2\text{Se}_3 + 3\text{CaCO}_3 = 2(\text{CN})_2\text{CaSe}_2 + \text{CaSeO}_3 + \text{Se} + 3\text{CO}_2$, woraus zu schliessen ist, dass in dem gelben Körper ein Atom Selen die Stelle eines Metallatoms vortritt. Erhitzt man den Körper im luftleeren Raume auf die Temperatur des Kochsalzbades, so erhält man Selencyan $(\text{CN})_2\text{Se}$ als krystallinisches Sublimat; der Rückstand ist noch reich an Stickstoff. Das Einfach-Selencyan wird durch kochendes Wasser in Blausäure, selenige Säure und Selen zersetzt. In der Kälte vollzieht sich ein complicirter Vorgang: es entwickelt sich aus der gelb gewordenen Flüssigkeit Kohlensäure, während krystallinisches Selenselenocyanat sich ausscheidet; die Lösung enthält Selencyanammonium, Blausäure und selenige Säure. Die rote krystallische Verbindung, welche durch Einwirkung des Chlors auf Selencyankalium entsteht, stellt das Doppelsalz des Selencyankaliums mit Selenselenocyanat dar; es enthält 1 Molekül Wasser $\text{C}_3\text{N}_5\text{KSe}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Man erhält die Verbindung unmittelbar, wenn eine Lösung des gelben Körpers in Chloroform mit der berechneten Menge Selencyankalium gelöst in 90procentigem Alkohol gemischt wird. Es ist dieselbe Verbindung, welche auch durch Einwirkung von Jod auf Selencyankalium entsteht. Die alkoholische Lösung derselben scheidet sehr bald Selen ab und hinterlässt beim Eindampfen die mit Perselencyankalium isomere Verbindung $\text{C}_3\text{N}_3\text{KSe}_3$, welche durch Wasser in $(\text{CN})_2\text{Se}_3$, $(\text{CN})_2\text{Se}$ und 2CNKSe zerlegt wird. Die entsprechende Ammoniumverbindung entsteht, wenn Selenselenocyanalkalium etwa 10 Stunden lang mit wasserhaltigem Aether zum Sieden erhitzt wird. — Die Reaction des verdünnten Chlors auf Selencyankalium verläuft nach folgender Gleichung: $16\text{CNKSe} + 7\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 5(\text{CN})_2\text{Se}_3 + \text{K}_2\text{SeO}_3 + \text{CNH} + 14\text{KCl}$; nebenher geht noch als secundärer Vorgang: $4\text{CNKSe} + 2\text{Cl}_2 = (\text{CN})_2\text{Se}_3 + (\text{CN})_2\text{Se} + 4\text{KCl}$. Brom wirkt wie Chlor, während Jod nur die Bildung des rothen Doppelsalzes verursacht.

Schertel.

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf das unsymmetrische Diphenyläthan von Richard Anschütz und Eugen Romig; (*Ann.* 233, 237—351; vergl. *diese Berichte* XVIII, 935). Diphenyläthan

nach R. Silva aus Benzol, Aethylidenchlorid und Chloraluminium mit 60 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten, wurde in 2 vol. Eisessig gelöst, mit der zur Bildung eines Dinitroproducts nöthigen Menge Salpetersäure allmählich versetzt, dann erwärmt und der Eisessig verjagt. Aus der entstandenen öligen Flüssigkeit schieden sich weisse, bei 106—107° schmelzende Nadeln von Diphenyläthylenglycolmononitrit $(C_6H_5)_2C(OH)CH_2ONO$ ab; die davon abgesaugte Mutterlauge gab durch Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren der erstarrten Fällung aus Alkohol tiefgelbe, bei 148—149° schmelzende Nadeln von »Dinitrit«, (s. unten) und aus den alkoholischen Mutterlauge konnte eine heller gelbe Verbindung, Diphenylvinylnitrit $(C_6H_5)_2C:CHONO$ vom Schmelzpunkt 87°—88° und schliesslich Benzophenon isolirt werden.

1. Diphenyläthylenglycolmononitrit (am besten aus 1 Theil Diphenyläthan 10 Theilen Eisessig und 1 Theil Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.5 erhältlich) geht durch 10 stündiges Kochen mit 1 Theil Chromsäure und 10 Theilen Eisessig in Diphenylvinylnitrit, Benzophenon und geringe Mengen tafelförmiger Krystalle (anscheinend Mischkrystalle von Diphenylvinylnitrit und Benzophenon über und wird durch Kochen mit Acetylchlorid unter Wasserabspaltung in Diphenylvinylnitrit verwandelt: $(C_6H_5)_2C(OH).CH_2ONO - H_2O = (C_6H_5)_2C:CHONO$; giebt mit alkoholischem Kali Kaliumnitrit und Benzophenon und wird durch Salpetersäure in Diphenylvinylnitrit oder (bei stärkerer Einwirkung) auch in das »Dinitrit« übergeführt. 2. Diphenylvinylnitrit wird durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther gereinigt, krystallisirt hexagonal-rhombodrisch ($a:c = 1:1.0669$; $\alpha P, + R, - R$), löst sich schwer in Petroleumäther, nicht in den andern üblichen Lösungsmitteln, wird durch Chromsäure zu Benzophenon oxydirt, bildet mit Alkalien keine Salze und wird durch Salzsäure bei 100° nicht zerlegt.

3. Das »Dinitrit« (Schmp. 148—149°) hat die Formel $C_{14}H_{10}N_2O_4$ oder $C_{14}H_{12}N_2O_4$, wird am besten durch Zusatz von 2.5 Theilen rother Salpetersäure zu einer kochenden Lösung von Diphenyläthan in 2—3 Theilen Eisessig erhalten, ist auch aus unsymmetrischem Diphenyläthylen und Salpetersäure erhältlich, krystallisirt monosymmetrisch ($a:b:c = 0.59862:0.81340$; $\rho = 50^{\circ} 22'$; $\alpha P \alpha, \alpha P, \alpha P, P \alpha$), löst sich leicht in Aether, ziemlich schwer in Benzol und Eisessig, sehr schwer in Alkohol, fast garnicht in Petroläther, wird durch Chromsäure in Eisessiglösung, sowie durch alkoholisches Kali in Benzophenon verwandelt und durch Salzsäure 120° nicht zerlegt. Werden 10 g »Dinitrit« in 100 cc salzsäuregesättigtem Alkohol suspendirt und dann mit 52 g Zinnchlorid in 50 cc salzsäurehaltendem Alkohol versetzt, die allmählich entstandene Lösung nach 3 Stunden von einem weissen Pulver (A) abfiltrirt, das Filtrat mit Wasser gefällt und mit Aether ausgeschüttelt, so findet sich in der wässrigen Lösung Am-

moniak, während der ätherische Auszug, nach wiederholtem Ausschütteln mit Wasser und Natronlauge verdunstet, ein krystallinisch erstarrendes Oel giebt, welches bei 12 mm Druck zwischen 181—184° destillirt, aus Ligroin und Aether in farblosen, bei 71—72° schmelzenden Krystallen anschießt und Diphenylacetonitril $(C_6H_5)_2CH.CN$ darstellt. Letzteres ist auch aus Diphenylbrommethan und Cyanquecksilber erhältlich (vergl. Friedel und Balsohn, *diese Berichte* XIII, 1479) wird durch 2 stündiges Kochen mit 3 Theilen Aetzkali und 50 cc Alkohol in Diphenylacetamin $(C_6H_5)_2CH.CONH_2$ (0.75 Theile) verwandelt, welches aus Alkohol weisse, bei 165—166° schmelzende Blättchen bildet; daneben entsteht Diphenyllessigsäure. Das oben erwähnte weisse Pulver (A) krystallisirt aus Benzol in Krusten, aus Alkohol in röthlichen Nadeln schmilzt bei 167—169°, ist isomer mit dem Nitril und wird daher Isodiphenylacetonitril genannt.

Gabriel.

Hexylglycerin aus Allyldimethylcarbinol von P. Orloff (*Ann.* 233, 351—367). Gewinnung und Untersuchung eines Hexylglycerins, welches gleichzeitig primärer, secundärer und tertiärer Alkohol ist, bildete den Gegenstand vorliegender Arbeit. Darstellung: Allyldimethylcarbinol wird durch Erhitzen mit Acetanhydrid in den Essigäther verwandelt, letzterer (48 g) in Eisessig (182 g) mit Brom bis zur Trübung versetzt, dann etwas Acetanhydrid und Silberacetat (126) hinzugefügt und die Mischung 4×24 Stunden auf dem Wasserbad und später nach Zusatz von etwas mehr Silbersalz eine Woche auf 120° erhitzt. Nunmehr wird filtrirt, mit Aether nachgewaschen, aus den Filtraten Aether und Essigsäure verjagt, der Rückstand mit Soda neutralisirt, das ölige Product in Aether gelöst, die Lösung filtrirt, das Filtrat von Aether befreit und fractionirt, wobei Abscheidung von Essigsäure stattfand und die Hauptmasse schliesslich zwischen 120—140° bei 16 mm Druck übergang: die daraus isolirten Fractionen 115—120° resp. 122° zeigen annähernd die Zusammensetzung $C_6H_{10}(C_2H_3O_2)_2$ und vermögen Brom zu fixiren. Es liegt also das Diacetin eines ungesättigten Hexylglycols vor, indem das Triacetin des Hexylglycerins bei der Destillation zerfallen ist wie folgt: $C_6H_{11}(C_2H_3O_2)_3 - C_2H_4O_2 = C_6H_{10}(C_2H_3O_2)_2$; ein geringer Theil des Triacetins findet sich jedoch unzersetzt in den Fractionen 160, bis 180° (dünn ätherisch riechende Flüssigkeit). — Versuche, das Brom im Dibromhydrin des Hexylglycerins direct durch Hydroxyl zu ersetzen, gaben kein Resultat, als man kochendes Wasser oder aufgeschlämmtes Bleioxyd in der Kälte wirken liess; günstigere Resultate wurden durch längeres Stehenlassen mit Barytwasser erzielt; noch ausgiebiger ist die Darstellung aus dem Monochlorhydrin des Hexylglycerins (s. unten); das Hexylglycerin $CH_2(OH)CH(OH)CH_2C(OH)(CH_3)_2$ (27 g au

90 g Allyldimethylcarbinol) siedet bei 164°5—165°5 [17—18 mm Dr.] resp. 190—192° [48—50 mm Dr.], hat die Dichte 1.0936 und ist eine farblose, dicke, süsse Flüssigkeit welche sich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löst. Das Glycerin wird durch kalte, rauchende Jodwasserstoffsäure langsam in ein Jodid verwandelt, welches dem Siedepunkt nach anscheinend tertiäres Hexyljodid (Sdp. 142°) ist und mit alkoholischem Kali anscheinend Dimethyläthyläthylen (Sdp. 65—67°) giebt. — Monochlorhydrin des Hexylglycerins entsteht durch Zusammenbringen von annähernd äquimolecularen Mengen Allyldimethylcarbinol und wässeriger unterchloriger Säure und wurde durch Verdunsten der Lösung in vacuo und Extraction des Rückstandes mit Aether als dickes Fluidum gewonnen; es wird durch Kochen mit concentrirter Kalilauge hauptsächlich in Hexylglycerin (s. oben) verwandelt. Das Jodhydrin des Hexylglycerins wurde aus Allyldimethylcarbinol, Quecksilberoxyd, Wasser und Jod als ätherlösliche, bräunliche nicht erstarrende Flüssigkeit erhalten. Versuche, reines Dichlorhydrin oder ein Product, welches durch Austritt von 1 HCl. aus Dichlorhydrin entstehen könnte mittelst Allyldimethylcarbinol und Chlor zu erhalten, schlugen fehl.

Gabriel

Jodaldehyd von W. Popplewell Bloxam und E. F. Herron (*Chem. News* 58, 301.) Bei der Einwirkung von Jod und concentrirter Salpetersäure auf Alkohol entsteht ein Oel, welches bereits von verschiedenen Forschern untersucht worden ist. Da dieses Oel einige Aehnlichkeit mit einem von Chautard unter dem Namen Jodaldehyd beschriebenen Körper zeigte, so versuchten die Verfasser denselben zur Vergleichung nach der angegebenen Methode herzustellen, ohne ihn jedoch erhalten zu können. Ein Product, welches beinahe all die Eigenschaften zeigt, welche Chautard für seinen Körper angiebt, bildet sich, wenn man Jod in Alkohol löst, eine kleine Quantität starker Salpetersäure hinzufügt und bei gelinder Wärme digerirt. Erhitzt man dann vorsichtig bis auf 80°, so destilliren die flüchtigen Theile über und aus dem Rückstand scheidet sich alsdann beim Verdünnen mit Wasser ein schweres, gelbliches Oel ab. Dasselbe ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, zersetzt sich beim Erhitzen und wird durch Alkalien unter Abscheidung von Jodoform zerlegt.

Freund.

Ueber die Propionsäure von Ad. Renard (*Compt. rend.* 108, 157—159). In dem Theer, welcher durch Erhitzen von Colophon auf Rothgluth entsteht, sind ziemlich beträchtliche Mengen Propionsäure neben etwas Butter-, Essig- und Baldriansäure enthalten. Um erstere Säure zu isoliren, werden die unter 200° siedenden Antheile mit Natronlauge ausgezogen, das Extract eingedampft, mit Schwefelsäure versetzt, destillirt und das Destillat mit Chlorcalcium versetzt,

[49]

wodurch sich Propionsäure mit etwas Butter- und Baldriansäure abscheiden. Das Gemisch rectificirt man und erhält Propionsäure vom Siedepunkt 141.5—142° (Barom. 0.755); ihre Dichte ist 1.0089 bei 0° und 0.9904 bei 18°. Die Säure erstarrt noch nicht bei —50°; ihre wässrige Lösung kocht bei 98°6—99°5; das Destillat enthält, wenn die Lösung mindestens 40procentig war, 30 pCt. Säure. Die Säure wird aus wässriger Lösung durch Chlorcalcium abgeschieden, dagegen durch Kochsalz und Glaubersalz nur dann, wenn etwas Butter- und Baldriansäure vorhanden ist; Essigsäure verhindert umgekehrt die Abscheidung.

Gabriel.

Notiz über die Calciumsalze der Aepfelsäure von Fr. Iwig und O. Hecht (*Ann.* 233, 166—172). Im Hinblick auf widersprechende Angaben über äpfelsaure Salze theilen Verfasser Folgendes mit: Saures äpfelsaures Calcium $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)_2$ krystallisirt mit $6\text{H}_2\text{O}$ (wie bereits Hagen angiebt); der Wassergehalt ist nicht direct bestimmbar, da das Salz beim Erwärmen nicht constantes Gewicht annimmt. 100 Theile Wasser lösen von $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)_2$ bei 15° 1.287, bei 17° 1.386, bei 45° 8.514, bei 57° 32.236, bei 68° 13.127 und bei 78° 7.437 Theile. Neutrales Salz $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_5$ krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur (wie auch Dessaignes und Chautard angeben) mit $3\text{H}_2\text{O}$, scheidet sich dagegen aus warmer Lösung mit einem zwischen 1—2 Moleküle liegenden Wassergehalt ab. 100 Theile Wasser lösen von wasserfreiem Calciummalat bei 15° 0.839, bei 45° 0.711, bei 58° 0.566, bei 65° 0.600, bei 67° 0.612, bei 69° 0.628, bei 72° 0.663, bei 75° 0.643, bei 80° 0.724 und bei 86° 0.737 Theile. Basisches Salz $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5 + 9\text{H}_2\text{O}(\text{?})$ scheidet sich als körnige, kleisterartige Masse ab, wenn man 1 Molekül Kalk zu einer dünnen Kalkmilch anrührt und mit einer Lösung von $\frac{1}{2}$ Molekül Aepfelsäure versetzt.

Gabriel.

Die optischen Eigenschaften der Aepfel- und Weinsäure von Louis Bell (*Chem. News* 53, 294). Der Verfasser bespricht die verschiedenen Hypothesen, welche aufgestellt worden sind, um das optische Verhalten der beiden Säuren zu erklären.

Freund.

Notiz über Aepfelsäuren verschiedenen Ursprungs von Ernst Schmidt (*Arch. Pharm.* (3) 24, 535—539). Verfasser untersuchte drei Calciumsalze, welche aus den reinen Säften von I Bryophyllum, Nacht-(Dunkel-)pflanze, II Bryophyllum, Lichtpflanze und III Sempervivum durch Zusatz des 4—5fachen Volums Alkohol von 96 pCt. abgeschieden worden waren. Diese Calciumsalze bildeten in lufttrockenen Zustände weiss-gelbe, mehr oder minder krystallinische Pulver, in deren Aeusserem sich keine wesentliche Verschiedenheit erkennen liess, welche sich aber durch ihren Calciumgehalt von einander unterschieden. Während ferner die Lösung des Calcium-

salzes I in verdünnter Salpetersäure schon nach kurzer Zeit reichlich Krystalle von saurem Calciummalat abschied, war in den Lösungen der Calciumsalze II und III weder direct, noch beim Verdunsten eine Spur von Krystallisation zu bemerken. Die aus I gewonnenen Krystalle erwiesen sich der Analyse zur Folge in der That als saures Calciummalat, welchem Salze die Formel $(C_4H_5O_5)_2Ca + 6H_2O$, und nicht, wie vielfach behauptet wird, $(C_4H_5O_5)_2Ca + 8H_2O$ zukommt. Um auch das Calciumsalz II und III in eine analysirbare Form zu bringen, wurden dieselben zunächst in die Bleisalze verwandelt, letztere durch Schwefelwasserstoff zerlegt und endlich die so erhaltenen Säuren in saure Ammoniums Salze übergeführt. Der Erfolg dieser Umwandlung war jedoch ein negativer. Die Lösung der Ammoniums Salze wurde daher neutralisirt und mit Silbernitrat partiell gefällt. Die Hauptmenge des Niederschlages unterwarf Verfasser der Analyse, welche auf die Formel $C_4H_4Ag_2O_5 + 5H_2O$ passende Zahlen ergab. Besonders auffallend ist der hohe Wassergehalt, abweichend von den Silbersalzen der bisher bekannten Aepfelsäuren. Die aus dem Silbersalz durch Schwefelwasserstoff hergestellte Säure stellt einen farblosen, nicht unangenehm sauer schmeckenden Syrup dar, der nach langem Stehen nur geringe Mengen undeutlich ausgebildeter Krystalle abschied und dessen Lösung optisch linksdrehend war. Die Säure stimmt mit keiner der bisher bekannten Aepfelsäuren überein. — Interessant ist das verschiedenartige Verhalten der aus dem Bryophyllumsafte abgeschiedenen Calciumsalze, je nachdem zu ihrer Darstellung Dunkel-, bezüglich Lichtpflanzen Verwendung fanden. — Das aus *Sempervivum* dargestellte Silbersalz ist wegen Mangel an Material nicht näher untersucht worden.

Proskauer.

Ueber das Zinksalz der Methyläthyllessigsäure von Ernst Schmidt (*Arch. Pharm.* (3) 24, 540—542). Vergleicht man die Eigenschaft der von A. Renard (*diese Berichte* XV, 2257) aus den Producten der trockenen Destillation des Colophoniums dargestellten Säure $C_5H_{10}O_2$ mit den Eigenschaften der Methyläthyllessigsäure und Isopropyllessigsäure, so scheint besonders die Eigenschaft des Calciumsalzes für die Identität der Renard'schen Säure mit der Methyläthyllessigsäure zu sprechen. Um für diese Annahme einen weiteren Anhaltspunkt zu gewinnen, wurde das Zinksalz der letzteren Säure (*diese Berichte* XII, 252 und XIV, 2417) dargestellt, welches Salz wasserfrei krystallisirt. Ein definitives Resultat wurde aber nicht erlangt, da dem Verfasser die fragliche Säure Renard's nicht zur Verfügung stand.

Proskauer.

Ueber die Verwandlung der Amide in Amine von H. Baubigny (*Compt. rend.* 103, 149—151). Durch Einwirkung auf Säureamide gehen nach dem Verfasser (*diese Berichte* XV, 2737) Alkohole

und nach Calm (*diese Berichte* XV, 609) gewisse Phenole in Amine über. Verfasser weist darauf hin, dass der von Seifert (*diese Berichte* XVIII, 1355) beobachtete Uebergang von Amidem in Amine durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Säureamide nur einen speziellen Fall der von ihm (Baubigny) und Calm studirten Reaction darstellt. Die von Seifert beobachtete Bildung von Aethylanilin aus Acetanilid und Natriumalkoholat erfolgt nicht nach der Gleichung $C_6H_5NHCOCH_3 + NaOC_2H_5 = C_6H_5NHC_2H_5 + CH_3COONa$, sondern zunächst entsteht durch die Erhitzung Natriumacetanilid und Alkohol, und diese wirken auf einander ein, ähnlich wie Alkohol auf Acetanilid einwirkt; in der That entsteht auch aus Aethylalkohol und Acetanilid bei 200° Aethylanilin.

Gabriol.

Ueber die normalen Propylamine von Camille Vincent (*Compt. rend.* 103, 208–211). Verfasser hat nach Hofmann's bekanntem Verfahren Mono-, Di- und Tripropylamin bereitet, indem er 1 Theil Propyljodid mit 1.5 Theilen alkoholischem Ammoniak im Wasserbad erhitzte. Die abgeschiedenen Basen wurden fractionirt, dabei ging bis 78° hauptsächlich die primäre und bis 156° wesentlich die secundäre und tertiäre Base über. Aus der ersteren Fraction wurde mittelst Oxaläthers Dipropyloxamid (Schmelzpunkt 161.5°) bereitet, und daraus mit Kali Propylamin abgeschieden (dabei ist es nothwendig das Amid mit dem gleichen Gewicht Alkohol zu vermischen). Die Fraction 78°–156° wurde mit Salzsäure gesättigt, bei 105° eingetrocknet, mit dem gleichen Gewicht concentrirter Natriumnitritlösung versetzt, erhitzt und in vacuo destillirt; man erhält ausser einer wässrigen Schicht eine gelbe, ölige, welche aus Nitrosodipropylamin und Tripropylamin besteht. Das Oel wird mit Schwefelsäure genau neutralisirt und in vacuo destillirt, wobei Tripropylaminsulfat zurückbleibt und der Nitrosokörper übergeht; letzterer ist hellgelb und wasserunlöslich, riecht heuartig, hat die Dichte 0.931 bei 0°, kocht bei 205.9° (corr.) unter 0.758 m Druck, geht durch mehrstündiges Erwärmen mit concentrirter Salzsäure in salzsaures Dipropylamin über: diese Base siedet bei 97.5° (corr.) unter 0.757 m Druck, hat die Dichte 0.756 bei 0°, riecht stark ammoniakalisch und brennt mit leuchtender Flamme. Ihre Löslichkeit in Wasser beträgt bei 23° 4.86 pCt. und fällt rapide mit steigender Temperatur, so dass sich kalt gesättigte Lösungen schon durch Handwärme trüben. Das Tripropylamin kocht bei 156.4° (corr.) unter 0.757 m Druck, löst sich in Wasser bei 20° zu nur 0.6 pCt., riecht schwach ammoniakalisch, brennt mit leuchtender Flamme und besitzt die Dichte 0.771 bei 0°.

Gabriol.

Ueber ein neues Kreatinin, Aethylglycoeyamidin und über die Bildung der Kreatinine und Kreatine von E. Dudillier (*Comp. rend.* 103, 211–213). Aethylglycoeyamidin (Aethylamido-

acetocyamidin) $\text{NH}:\text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \end{array} \text{CH}_2$ entsteht, wenn man eine wäss-

rige Lösung von Aethylglycocoll und Cyanamid stehen lässt respective eindunstet; es bildet lange, flache Nadeln und löst sich bei 25° in 11.5 Theilen Wasser respective in 96 Theilen Alkohol. — Im Hinblick auf seine früheren Untersuchungen stellt Verfasser bezüglich der Bildung der Kreatine respective Kreatinine folgende Regel auf: 1. Aus Cyanamid und Amidosäuren entstehen Kreatine, welche sich leicht in Kreatinine überführen lassen. 2. Aus Methylamidosäuren erhält man Kreatinine, doch machen Methylglycocoll und α -Methylamidopropionsäure eine Ausnahme, da sie Kreatine geben. 3. Die Aethylamidosäuren liefern Kreatinine, nicht Kreatine.

Gabriel.

Ueber ein neues Asparagin von A. Piutti (*Comp. rend.* 108, 134—137), ist in diesen *Berichten* XIX. 1691 bereits vom Verfasser mitgetheilt worden. Im Anschluss hieran verbreitet sich Pasteur (pag. 138) über die wahrscheinliche Ursache des verschiedenen Geschmackes der beiden Asparagine (das neue schmeckt süß), etwa wie folgt: wie zwei unsymmetrische, entgegengesetzt drehende Körper mit inactiven Substanzen zu inactiven, äusserst ähnlichen, ja identischen Verbindungen zusammentreten, während die nämlichen beiden Körper mit anderen unsymmetrischen, entgegengesetzt drehenden Stoffen zu durchaus von einander verschiedenen Verbindungen sich vereinigen, so könnte man annehmen, dass bei der Sinneswahrnehmung die Nervensubstanz selber die Rolle des anderen activen, asymmetrischen Stoffes spielt und auf diese Weise einmal den süßen, das andere Mal den fast faden Geschmack verursacht.

Gabriel.

Ueber normale Dinitrile $\text{CN} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{N} \cdot \text{CN}$ von L. Henry (*Compt. rend.* 102, 1481—1484). Durch Anhäufung des Stickstoffs in Form von Cyan in Kohlenwasserstoffen wird die Flüchtigkeit vermehrt (z. B. siedet $\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$ bei $+82$, dagegen $\text{CN} \cdot \text{CN}$ bei -25°): der Einfluss auf die Flüchtigkeit erreicht sein Maximum, wenn beide CN-Gruppen direct mit einander in Verbindung stehen, nimmt durch Einschiebung von CH_2 beträchtlich ab und verschwindet erst vollständig durch Eintritt von $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2-$. Durch Anhäufung des Nitrilstickstoffs wird ferner die Fähigkeit, zu eisartigen Massen zu erstarren, hervorgerufen.

Gabriel.

Ueber eine neue Doppelverbindung des Harnstoffs von Hugo Eckenroth (*Arch. Pharm.* (3) 24, 623—625). Bei der Darstellung des Harnstoffs nach der Hentschel'schen Methode (*diese Berichte* XVII, 1287) tritt eine intermediäre Verbindung auf, welche sich nach den Versuchen des Verfassers als Phenolharnstoff, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

$(C_6H_4OH)_2$, erwies. Die Verbindung ist eine äusserst lockere und zerfällt leicht in ihre beiden Componenten. Die Krystalle verlieren beim Liegen an der Luft zum Theil ihr Phenol; durch vorsichtiges Erwärmen auf ca. $30-35^\circ$ kann man das Phenol fast vollständig verjagen. Der Phenolharnstoff, den man rein erhält, sobald man den durch Umkrystallisiren gereinigten kohlensauren Phenoläther (Diphenylcarbonat) in wenig kochendem Alkohol löst, zur heissen Lösung Salmiakgeist zusetzt und dann auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches erhitzt, bildet glänzende, farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 61° und zeigt alle Eigenschaften des Phenols und des Harnstoffs.

Proskauer.

Wirkung der Wärme auf die Ketone von P. Barbier und L. Roux (*Compt. rend.* 102, 1559—1562). Die Ketone wurden dampfförmig durch kupferne, auf Hellrothgluth erhitzte Röhren geleitet. Dabei ergab Aceton: etwas Harz (Naphtalin-haltig) und viel Gas, welches hauptsächlich Kohlenoxyd und Grubengas und daneben Wasserstoff, Aethylen und Acetylen enthielt. Aus Benzophenon entstand: viel Benzol, wenig Diphenyl, *p*-Diphenylbenzol, Harz (über 400° siedend), ferner Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältniss 4:1; ein grosser Theil des Ketons entgeht der Zersetzung; bei Weissgluth wird es aber völlig unter Kohleabscheidung zerlegt. Acetophenon wird fast völlig zerlegt und giebt Benzol, Toluol, Diphenyl, *p*-Diphenylbenzol, Harz, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Grubengas und Aethylen.

Gabriel.

Einwirkung des Wassers und Ammoniaks auf Methylenchlorid von G. André (*Compt. rend.* 102, 1474—1477). Methylenchlorid wird durch Wasser leicht und völlig bei 185 , besser 200° , völlig zerlegt und zwar in Salzsäure, Chlormethyl (resp. Methylalkohol) und Ameisensäure (resp. Kohlenoxyd). Die Menge der Salzsäure nimmt mit der Zeitdauer der Erhitzung zu. Durch verdünntes Ammoniak zerfällt Methylenchlorid grossentheils schon bei 140° in 4 Stunden nach der Gleichung $2CH_2Cl_2 + 2H_2O + 5NH_3 = 3NH_4Cl + CH_3.NH_3Cl + CH.O_2NH_4$.

Gabriel.

Neue Eigenschaften des Cyankampfers von Alb. Haller (*Compt. rend.* 102, 1477—1479 (vergl. diese Berichte XIV, 2247). Durch längeres Stehenlassen mit Salzsäure gesättigtem Alkohol geht Cyankampfer in Camphocarbonsäureäther, $C_{10}H_{15}OC_2H_5$, über, aus welchem durch Kali die freie Säure entsteht. — Eine concentrirte Lösung von Cyankampfer in Kali scheidet beim Erkalten Natriumcamphocyanat, $C_{10}H_{14}NaCNO$, ab, welches feine Nadeln darstellt, hygroskopisch ist, Kohlensäure anzieht und sich in Alkohol löst. Die analoge Kaliumverbindung bildet fettig anzufühlende Blättchen und verhält sich dem Natriumsalz analog.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung nascenter Blausäure auf den Acetbernsteinsäureester von Carl Rach (*Ann.* 284, 35—53). Acetbernsteinsäureäther (aus 9.2 g Natrium, 150 g Alkohol, 52 g Acetessigäther und 125 g Chloressigsäure durch 2stündige Digestion bereitet) wurde in Aether gelöst, mit angefeuchtetem Cyankalium und Salzsäure in das Cyanhydrin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CN}) \cdot \text{CH} \cdot (\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, ein braunes Oel, verwandelt, dieses (in ätherischer Lösung) mit 3 Volumen concentrirter Salzsäure in die entsprechende Esterhydroxysäure übergeführt und letztere durch Kochen mit Kali verseift, wobei statt der dreibasischen Säure, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_7$, eine um H_2O ärmere Säure, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6$, resultirte. Dieselbe ist schwer in Aether, leicht in Wasser löslich, krystallisirt in Nadelchen oder Prismen, erweicht bei 160° und ist bei 168° völlig geschmolzen, bildet mit Baryum- und Calciumcarbonat gekocht Salze von der Formel $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{R}_2^1$, dagegen mit Kalk- resp. Kalihydrat Salze von der Formel $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_7\text{R}_2^1$, ist also eine Lactonsäure und wird β - γ -Dicarboxy- γ -Valerolacton, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot (\text{COOH}) \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}$, genannt. Der Körper

zerfällt bei der trockenen Destillation glatt in $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$. Die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ (Pyrocinchonsäure) krystallisirt aus Alkohol in Tafeln, schmilzt bei 95° , löst sich in Aether und heissem Wasser, bildet zweibasische Salze ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{Ag}_2$, Nadelchen; $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{Ba} + \frac{1}{2}\text{aq}$, Nadelchen; $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{Ca} + 1\text{aq}$, Prismen), giebt mit Ammoniak eingedampft die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ in spiessigen, Wasser- und Alkohol-löslichen Krystallen vom Schmelzpunkt 113° , liefert mit Anilin auf 180 — 190° erhitzt, hellgelbe, alkohollösliche Prismen von $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ (Schmelzpunkt 96°), ist identisch mit Roser's Dimethylfumar säureanhydrid (*diese Berichte* XV, 1318), wird durch Zinkstaub und Schwefelsäure zu symmetrischer Dimethylbernsteinsäure, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ (Hydropyrocinchonsäure), reducirt; letztere bildet klare Prismen, welche bei 186 — 187° schmelzend unter Sublimatbildung in das bei 87° schmelzende Anhydrid, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ [vierseitige Täfelchen aus Aether], übergehen. (Vergl. das folgende Referat.) Gabriel.

Ueber Hydropyrocinchonsäure (s. Dimethylbernsteinsäure) von C. A. Bischoff und C. Rach (*Ann.* 284, 54—89, vergl. das vorangehende Referat). 61 g Propenyltricarbonsäureester (vergl. *diese Berichte* XV, 1107) wurde durch eine Lösung von 5.4 g Natrium in 100 g Alkohol, und 33.3 g Jodmethyl in α - β -Dimethyläthenyltricarbonsäureester, $(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, verwandelt; letzterer siedet bei 268 — 271° , hat die Dichte 1.0745 bei 15° und giebt mit wässrig-alkoholischem Kali verseift die freie Tricarbonsäure, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst, amorphe, pulverige Baryum- und Calciumsalze bildet und bei

156—158° schmelzend, unter Sublimatbildung in Kohlensäure, Wasser und das Anhydrid der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure vom Schmelzpunkt 87° (vergl. das vorige Referat) zerfällt. Verfasser corrigiren die abweichenden Angaben v. Hardmuth's (*diese Berichte* XI, 2345) bezüglich der Eigenschaften der aus Acetsuccinsäureäther entstehenden symmetrischen Dimethylbernsteinsäure. Die nämliche Säure (resp. ihr Anhydrid) entsteht ferner, wenn man die trockene Dinatriumverbindung des Acetylentetracarbonsäureäthers¹⁾ mit Jodmethyl auf 150—200° erhitzt, den entstandenen Dimethylacetylentetracarbonsäureäther mit Kalilauge und Alkohol verseift und das Product destillirt. Zwei andere Synthesen des Dimethylacetylentetracarbonsäureäthers, in der Einwirkung von Jod oder von Chlor-methylmalonsäureäther auf Natriummethylmalonsäureäther bestehend, liefern keine guten Ausbeuten. — Verfasser stellen fernerhin die auf Dimethylbernsteinsäure bezüglichen Literaturangaben zusammen und verbreiten sich schliesslich über die Bildung der Pyrocinchonsäure in einer ausführlichen Auseinandersetzung, welche die zahlreichen Constitutionsformeln des Originals verlangt.

Gabriel.

Zur Kenntniss des Acetessigäthers und einiger seiner Abkömmlinge von Adolf Isbert (*Ann.* 234, 160—196). I. Einwirkung von Alkoholaten auf Acetessigäther. Durch Einwirkung von alkoholfreiem, wie alkoholhaltigem Natriumäthylat auf Acetessigäther entstehen Essigäther (vergl. Wislicenus, *Ann.* 186, 193) Alkohol, und die Natriumsalze von Essig-, Kohlensäure und einer neuen amorphen, braunen Säure (A). — Die Reaction zwischen alkoholfreiem Natriumäthylat, Methylalkohol (resp. Propylalkohol) und Essigäther, sowie zwischen alkoholfreiem Natriumpropylat, Methylalkohol und Acetessigäther findet derart statt, dass Aether der Essigsäure entstehen und zwar hauptsächlich der Aether des im Ueberschuss neben dem Alkoholat vorhandenen Alkohols, sodann in geringer Menge der Aether des im Alkoholat enthaltenen Alkohols. (Vergl. Israel, *diese Berichte* XIX, Ref. 99.) Von Aethyl- sowie Propylalkohol wird allein Acetessigäther bei 180° nicht, wohl aber bei gleichzeitiger Anwesenheit geringer Mengen Natriumalkoholat völlig zersetzt, indem wesentlich der Essigäther des überschüssigen Alkohols entsteht (vergl. l. c.). Die oben erwähnte Säure A, Resacetsäure genannt, hat die Formel $C_{18}H_{22}O_5$, bildet mit Kali, Natron und Ammoniak Salze der

¹⁾ In alkoholischer Lösung nimmt Acetylentetracarbonsäureäther durch Natriumalkoholat und Jodmethyl direct nur eine Methylgruppe auf, so dass schliesslich nicht Dimethyl-, sondern Monomethylbernsteinsäureanhydrid resultirt.

Formel $C_{13}H_{21}O_5R^1$, entsteht auch, gleichgültig welches Alkoholat auf Acetessigäther wirkt, und tritt auch bei der Darstellung des Acetessigäthers auf.

II. Ueber das in Wasser lösliche Amid des Aethylacetessigäthers, $C_6H_{11}NO_2$. Durch Einwirkung des Ammoniaks wird die eine Hälfte des Aethylacetessigäthers in das unlösliche, die andere in das lösliche Amid verwandelt; letzteres schmilzt bei 90° , bildet Nadeln, giebt über 180° erhitzt Diäthylketon, Kohlensäure und Ammoniumcarbonat neben Kohle, liefert mit Wasser bei 200° sowie durch Kochen mit Salzsäure Kohlensäure, Ammoniak und Diäthylketon, dagegen mit Wasser bei 240° nur Kohlensäure und Ammoniak (indem sich das Keton wahrscheinlich in Kohlensäure und Aethan spaltet) und wird durch Chlorwasserstoffgas, Calciumchlorid, Phosphorpentachlorid und -anhydrid, heisses Porzellan oder Natronkalk ebenfalls in Diäthylketon, Kohlensäure und Ammoniak zerlegt. Durch Kaliumhydrat zerfällt das Amid (bei 200°) in nahezu gleiche Mischungsgewichte, Butter- und Essigsäure; es erhält desshalb die Formel $CH_3 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot CONH_2$ unter der Annahme, dass der Zerfall an der Doppelbindung stattfindet und das Aethyl an die CH-gruppe wandert.

III. Wird Phosphorpentachlorid (270 g) zu Aethylacetessigäther (100 g) allmählich zersetzt und die Mischung schliesslich aufgeköcht, so entsteht eine rothviolette Lösung, welche nach dem Absieden des entstandenen Phosphortri- und oxychlorids mit Wasserdampf abgeblasen wurde. Es destillirte ein neutrales Oel (A) dann eine krystallinische Säure über; beide wurden nach Zusatz von Soda und Abblasen mit Dampf von einander getrennt. Die Säure ist Aethylmonochlorquartenylsäure $C_6H_9ClO_2$, siedet bei 215° , schmilzt bei 49.95 , löst sich in 500 [300] Theilen Wasser bei 1° [12°], krystallisirt in Nadeln und riecht scharf und unangenehm; Salze: $C_6H_8NaClO_2$ und $(C_6H_8ClO_2)_2Ba$ sind amorph $(C_6H_8ClO_2)Ca + 2H_2O$ concentrische gruppirte Prismen, $C_6H_8ClO_2Ag$ ein weisser Niederschlag. Der Aethyläther siedet bei $184-185^\circ$ und riecht angenehm ätherisch. Aus dem Oel (A) lässt sich durch Fractioniren Mono- und Dichloräthylacetessigäther isoliren, ersterer riecht Pfeffermünzartig, hat die Dichte 1.0523 bei 15° und siedet bei 192.05 (corr.), letzterer ist ersterem ähnlich, hat die Dichte 1.183 bei 15° und den Siedepunkt $220-225^\circ$.

IV. Phosphorpentachlorid und Methylacetessigäther wirken in ganz analoger Weise (wie sub III) auf einander, man erhält nämlich Phosphortri- und -oxychlorid und Methylchlorcrotonsäure; das gleichzeitig entstandene Oel enthält Mono- und Dichlormethylacetessigäther [ersterer hat die Dichte 1.093 bei 15° und siedet bei $179-181^\circ$, letzterer bei $210-220^\circ$ und hat die Dichte 1.2250 bei 17°]

und ist also nicht, wie Rücker (*Ann.* 201, 56) angiebt Methylchlorcrotonsäureäther.

V. Aus Natriumäthylat und Monochloräthyl- resp. -methylacetessigäther erhält man Aethoxyläthyl- resp. Aethoxylmethylacetessigäther: jener $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ siedet bei 210° (corr.) und hat die Dichte 0.957 bei 22° , dieser $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{OCH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ siedet bei $190-195^\circ$ und hat die Dichte 0.976 bei 22° ; durch alkoholisches Natron wird bei 120° aus ersterem Aethoxyläthylacetone $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (Siedepunkt $112-115^\circ$) und aus letzterem Aethoxylmethylacetone $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ (Siedepunkt $100-105^\circ$) gebildet. Gabriel.

Ueber Reduction und Condensation der Homologen der Benzolbenzoësäure von L. Gresly (*Ann.* 234, 234-241). (Vorl.

Notiz in diesen Berichten XV, 639). *p*-tolylphtalid $\text{CO} \left\{ \text{C}_6\text{H}_4 \right\} \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ (flache, bei 129° schmelzende, alkohollösliche Nadeln) entsteht aus *p*-toluolphtaloylsäure (Friedel und Crafts) durch Zink- und Salzsäure, während durch Zinstaub und Ammoniak *p*-Methyl-*o*-Benzylbenzoësäure $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ sich bildet; letztere ist kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol löslich und krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt $133.5-134^\circ$. Aus *m*-Xylolphtaloylsäure erhält man analog *m*-Xylolphtalid (Nadeln vom Schmelzpunkt $83.5-84^\circ$, schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig, Benzol) resp. *m*-Dimethyl-*o*-benzylbenzoësäure (Nädelchen vom Schmelzpunkt $157-158^\circ$; das Baryumsalz enthält $1\text{H}_2\text{O}$). Ebenso lässt sich bereiten Mesitylphtalid (dicke Nadeln, bei 163 bis 164° schmelzend) und 1, 3, 5-Trimethyl-*o*-benzylbenzoësäure (Nädelchen vom Schmelzpunkt 221°) aus Mesitylenphtaloylsäure, endlich Pseudocumylphtalid (140° , Nädelchen) und 1, 2, 4 Trimethyl-*o*-benzylbenzoësäure ($184-186^\circ$, Nadeln) Pseudocumolphtaloylsäure. — Die Phtaloylsäuren werden durch Erhitzen mit Zinkstaub in Anthracen resp. dessen Homologen verwandelt: so entsteht aus α -Benzoylbenzoësäure (= Phenylphtaloylsäure): Anthracen, aus Toluolphtaloylsäure: β -Methylanthracen (Blättchen vom Schmelzpunkt $203-204^\circ$, Pikrat vom Schmelzpunkt 93°), aus *m*-Xylolphtaloylsäure: Dimethylanthracen (Schmelzpunkt $202-203^\circ$), aus Pseudocumolphtaloylsäure: Trimethylanthracen (Schmelzpunkt 243°). — Durch 10 Minuten langes Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf $160-180^\circ$ erhält man aus Toluolphtaloylsäure das β -Methylanthrachinon (175°), aus *m*- resp. *p*-Xylolphtaloylsäure je ein Dimethylanthrachinon (Schmelzpunkt 180° resp. 118° ; Nädelchen). Aus Pseudocumolphtaloylsäure entsteht ein Trimethylanthrachinon (Schmelzpunkt 161° Nädelchen), wenn dagegen rauchende Säure an-

gewendet wurde, eine Dimethylanthrachinoncarbonsäure (Nadelchen vom Schmelzpunkt 239—240°). — Benzylbenzoësäure wird durch Schwefelsäure zu Anthrachinon oxydirt; analog verhalten sich die beschriebenen homologen Benzylbenzoësäuren.

Gabriel.

Ueber Bildung von Triphenylmethancarbonsäure aus Phenylphtalid von L. Gresly (*Ann.* 234, 241—242). Phenylphtalid (= Anhydrid der *o*-Benzhydrylbenzoësäure) wird durch Aluminiumchlorid und Benzol in Baeyers Triphenylmethancarbonsäure 155—157° verwandelt. Aus *p*-Tolylphtalid entsteht auf analoge Weise *p*-Tolyl-diphenylmethancarbonsäure $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{C}_8\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})$ (Nadeln vom Schmelzpunkt 154—155°); Barytsalz: $(\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_2)_2\text{Ba} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Gabriel.

Zur Kenntniss einiger Benzolderivate von A. Hand (*Ann.* 234, 129—159). I. Das sogenannte »vierte« Monobromphenol von Fittica (*diese Berichte* XVI, 2514) ist *p*-Bromphenol (Schmelzpunkt 64°) in unreinem Zustande, welches durch Spuren Wasser am Krystallisiren verhindert wird. Die reine Verbindung krystallisirt tetragonal ($a:c = 1:0.4644$).

II. Zur Kenntniss der Diazoverbindungen. 1) Anthranilsäurelösung giebt beim Durchleiten von Salpetrigsäure einen krystallinischen Niederschlag von halbsalpetersaurer Diazobenzoësäure $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_7$, deren Menge durch Aetherzusatz vermehrt wird; die Verbindung wird in alkoholischer Lösung durch Zusatz von Salpetersäure in *o*-Diazobenzoësäurenitrat verwandelt. Letzteres Nitrat entsteht auch durch Einleiten von Salpetrigsäure in eine alkoholische Lösung von Anthranilsäuresulfat (Schmelzpunkt 188°). *m*-Amidobenzoësäuresulfat $(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{H}_2\text{O}$ liefert in analoger Weise das *m*-Diazobenzoësäurenitrat. Aus dem *o*- resp. *m*-Diazonitrat erhält man durch das Perbromid hindurch *o*- resp. *m*-Brombenzoësäure.

III. Zur Metameriefrage beim Benzol. Aus *p*-Acetoluidid entsteht, gleichgültig ob zuerst nitriert und dann bromirt wird oder umgekehrt, ein und dasselbe *m*-Brom-*m*-nitro-*p*-toluidin (vergl. Wroblewski). Falls nun das zuerst eintretende Br an dasselbe, der Amidogruppe benachbarte C tritt, wie es NO_2 thut, wenn zuerst nitriert wird, dann muss es — aber nur unter einer Voraussetzung — nothwendigerweise zwei (meta) Wasserstoffatome im Benzol geben, welche in chemischer Beziehung ganz gleich sind, nämlich unter der Voraussetzung, dass Br nicht etwa immer an 3 oder immer an 5 und NO_2 nicht immer an 5 oder immer an 3 tritt.

Gabriel.

Notiz über die Gewinnung substituierter Stilbene aus substituirten Halogenbenzylen von K. Elbs (*Journ. pr. Chem.* 34, 340—342). *o*-Nitrobenzylchlorid liefert beim Erhitzen mit wässriger

Kalilauge auf 200° unter anderen Producten *o*-Dinitrostilben, analog der von Strakosch (*diese Berichte* VI, 328) ausgeführten Umsetzung in der Parareihe. *p*-Brombenzylchlorid geht bei der gleichen Behandlung zum Theil in *p*-Brombenzylalkohol, zum Theil in *p*-Brombenzoësäureäthylester über, ein unter 713 mm Druck bei 236° (uncorr.) siedendes, mit Wasserdampf leicht flüchtiges Oel, schwerer als Wasser, von angenehmem Geruch nach Birnen, sehr schwer verseifbar.

Schotten.

Zur Kenntniss substituierter Stilbene von K. Elbs und F. Bauer (*Journ. pr. Chem.* 34, 343—347). *p*-Dinitrostilben (*diese Berichte* VI, 328) wird von wässriger Permanganatlösung selbst in der Kochhitze kaum angegriffen, von Eisessig und Chromsäure dagegen leicht zu *p*-Nitrobenzoësäure oxydirt. Im trocknen Zustand neben Brom unter eine Glasglocke gestellt wird es durch Addition von 2 Atomen Brom zu *p*-Dinitrostilbenbromid, einem weissen krystallinischen Pulver unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen des letzteren beginnt etwa bei 110° die Abspaltung von Bromwasserstoff und es entsteht *p*-Dinitrotolan ($\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}$)₂. Zur Darstellung grösserer Mengen erhitzt man das *p*-Dinitrostilbenbromid mit überschüssigem Natronkalk einige Stunden auf 180°, extrahirt mit verdünnter Salzsäure und sublimirt den unlöslichen Rückstand. *p*-Dinitrotolan sublimirt in gelben Nadeln, Schmp. 288°, löslich in Aether. Wird *p*-Dinitrostilbenbromid mit Kaliumacetat und Alkohol oder Eisessig im Rohr auf 160° erhitzt, so resultirt *p*-Dinitrohydrobenzoïnnessigsäureester ($\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)₂, welcher aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln in kleinen hellgelben Krystallen krystallisirt.

Schotten.

Abkömmlinge des Hexamethylbenzols und Durols von Alb. Colson (*Bull. soc. chim.* XLVI, 197—199). Wird Hexamethylbenzol in geschlossenen Röhren mit Fünffachchlorphosphor erhitzt, so erhält man mehrere Hexachlorüre $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}_6$. Das eine erscheint in den Röhren, sobald der entstandene Dreifachchlorphosphor die Zimmertemperatur angenommen hat. Es bildet farblose, durchscheinende, flache Prismen, mit den Winkeln des regelmässigen Sechseckes, schmilzt bei 269° und beginnt bei dieser Temperatur zu sublimiren. Es ist fast unlöslich in kochendem Aether und Chloroform und hat bei 15° das spec. Gewicht 1.609. In Berührung mit kochendem, schwach alkalischem Wasser verliert es nur sehr langsam das Chlor und verwandelt sich dabei in einen neutralen geruchlosen chlorfreien Körper, welcher ungefähr bei 180° schmilzt, von Säuren leicht ätherificirt und von Alkohol, schwieriger von Aether und Wasser gelöst wird. — Nach dem Wegdampfen des Dreifachchlorphosphors bleibt ein in

Chloroform löslicher und daraus krystallisirender Körper, welcher bei 147° schmilzt. Derselbe wird leichter von alkalischem Wasser angegriffen als der vorige; aus der Lösung scheidet sich nach dem Ansäuern ein käsiger Niederschlag aus, welcher nach dem Waschen sauer reagirt und in Alkalien sich löst. — Durol liefert bei gleicher Behandlung einen bei 144° schmelzenden Körper $C_{10}H_{10}Cl_4$ vom spec. Gewicht 1.479, welcher von Wasser schwierig zersetzt wird.

Schertel.

Paranitrobenzoylsulfimid von W. A. Noyes (*Amer. chem. J.* 8, 167—176). 5 g *p*-Nitroorthotoluolsulfamid wurden in einer Flasche mit 500 g Wasser und 1 g Kalihydrat versetzt, 10 g Kaliumpermanganat in einzelnen Portionen zugegeben und in kochendem Wasser erwärmt. Nach Reduction des Permanganates wird die filtrirte Lösung neutralisirt und das ausgeschiedene noch nicht oxydirte Sulfamid von der Lösung getrennt. (Die Anwendung einer größeren Menge Chamäleon, wie die Theorie verlangte, hat die Zerstörung eines Theiles des Oxydationsproductes zur Folge). Aus der concentrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten schwer lösliches anhydronitrosulfaminbenzoë-saures Kalium, $C_6H_3(NO_2) \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ SO_2 \end{smallmatrix} \right\rangle NK$, in feinen Blättchen aus, welche durch wiederholtes Kochen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden. Das Baryumsalz bildet kurze, wohl ausgebildete Prismen und enthält 3 Molekül Wasser. Paranitrobenzoylsulfimid, $C_6H_3(NO_2) \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ SO_2 \end{smallmatrix} \right\rangle NH$, scheidet sich aus der heissen gesättigten Lösung des Kaliumsalzes beim Versetzen mit Salzsäure und Abkühlen in kleinen Blättchen oder feinen Nadeln aus. Es ist in Alkohol-Aether und kaltem Wasser wenig, leichter löslich in heissem und scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten der Lösung in kurzen dicken Prismen aus. Es schmeckt bitter. Paraamidobenzoylsulfimid, $C_6H_3(NH_2) \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ SO_2 \end{smallmatrix} \right\rangle NH$, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung der vorigen Verbindung dargestellt, krystallisirt in feinen Nadeln, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich sind. Die Lösung ist ausgezeichnet durch dunkelblaue Fluorescenz. Das Sulfimid schmeckt intensiv süß, schmilzt und zersetzt sich bei 283—285°. — Das Kaliumsalz, $C_6H_3(NH_2) \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ SO_2 \end{smallmatrix} \right\rangle NK + H_2O$, ist sehr leicht löslich in Wasser und scheidet sich beim Abdampfen in Krusten aus, welche aus feinen Nadeln bestehen. Das leicht lösliche Bariumsalz enthält 6 Molekül, das Silbersalz 1 Molekül Wasser.

Schertel.

Oxydation von Benzolderivaten mit Ferridoyankalium von W. A. Noyes (*Americ. chem. Journ.* 8, 176—185, III [s. diese Be-

richte XVI, 52]). Zur Darstellung von Orthotoluolsulfamid diente die Methode von Claesson und Wallin (*diess Berichte* XII, 1848). Der neben der genannten Verbindung entstehende, bei 106° schmelzende Körper erwies sich, wie Fahlberg bereits gezeigt, als eine Mischung *o*- und *p*-Toluolsulfamid. Die Oxydation des Orthotoluolsulfamides geschieht in hinreichend beschriebener Weise. Aus der stark eingengten Lösung wird das nicht oxydirte Amid ausgeschieden, indem man durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure alles Kaliumcarbonat in Bicarbonat verwandelt. Das Filtrat wird stark angesäuert und zu oft wiederholten Malen mit Aether extrahirt. — Orthosulfamidbenzoësäure. Der saure Rückstand des ätherischen Auszuges wird in das Baryumsalz verwandelt und aus der heissen Lösung desselben die Säure durch Salzsäure in Gestalt feiner Nadeln gefällt. Aus einer Lösung, welche Benzoylsulfimid enthält, scheidet sie sich erst nach diesem langsam in grossen, wasserhellen, prismatischen Krystallen aus. Sie wird von kaltem Wasser gelöst, leicht von Alkohol und Aether. Bei schnellem Erhitzen schmilzt sie bei 165—167°, bei langsamem bei 153—155°, augenscheinlich wegen theilweiser Umwandlung in Benzoylsulfimid; denn wird sie einige Zeit auf dieser Temperatur erhalten, so erstarrt die Masse wieder und beginnt erst bei 210° von neuem zu schmelzen. Reines Benzoylsulfimid vom Schmelzpunkte 223—224° wird auch erhalten, wenn man die Säure im Luftbade auf 180° erhitzt und den dunklen Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Die Analyse der Säure bestätigte die Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{SO}_2\text{NH}_2 \end{matrix}$. Das Baryumsalz, $(C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO}_2 \\ \text{SO}_2\text{NH}_2 \end{matrix})_2 \text{Ba} + 9H_2O$, verliert beim Stehen über Chlorcalcium 7 Moleküle Wasser, die beiden letzten beim Erwärmen auf 111—125°. Wird das wasserfreie Salz auf 130° erhitzt, so nimmt es einen süssen Geschmack an, weil es zum Theil in Benzoylsulfimid übergegangen ist. Das über Chlorcalcium getrocknete Baryumsalz ist isomer aber nicht identisch mit der Baryumverbindung des Benzoylsulfimides; diese verliert bei 125° 4 Moleküle Wasser. — Versetzt man die Lösung der Säure mit nicht ganz der doppelten Menge Ammoniak, welche zur Bildung des neutralen Salzes nothwendig ist, und fügt dann Silbernitrat hinzu, so scheidet sich die erst amorphe, dann krystallinische Silberverbindung $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO}_2\text{Ag} \\ \text{SO}_2\text{NHAg} \end{matrix}$ aus. Kleine Antheile derselben Verbindung entstehen auch, wenn das Baryumsalz mit Silbernitrat gemengt wird. Das Salz mit einem Atom Silber wird aus der mit Ammoniak nicht völlig neutralisirten Säure und Silbernitrat hergestellt. Nach gleichen Verfahrungsweisen lassen sich auch die entsprechenden Silbersalze der Parasulfaminbenzoësäure darstellen. — Neben der Orthosulfaminbenzoësäure werden bei der

Oxydation des Orthotoluolsulfamid mit Ferridcyankalium noch geringe Mengen des Sulfamides und der Orthosulfobenzoesäure gebildet.

Schertel.

Oxydation des Metabromtoluols von W. A. Noyes und Charles Walker (*Americ. chem. Journ.* 8, 185—190). *m*-Bromtoluol, vom Schmelzpunkte 153.5°, wird durch Kaliumferricyanid nur schwierig zu *m*-Brombenzoesäure oxydirt; die Ausbeute beträgt nicht mehr als 1.1—1.2 pCt.; der Rest bleibt unangegriffen (s. *diese Berichte* XVIII, 703 Ref.). *m*-Toluolsulfamid wird durch das gleiche Oxydationsmittel zu *m*-Toluolsulfaminsäure, deren Schmelzpunkt bei 246—247° liegt, während Palmer 235° angiebt (*diese Berichte* XV, 1157). Das Di-Silbersalz der Säure bildet einen amorphen Niederschlag.

Schertel

Ueber die Verbindungen des Chlorals mit Resorcin von H. Causse (*Compt. rend.* 108, 347—350). Durch Einwirkung von Chloral auf Resorcin bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure bilden sich 1) krystallisirte farblose Producte, welche sich von einer Molecularverbindung $C_2HCl_3O \cdot C_6H_6O_2$ ableiten, und 2) amorphe braune Stoffe, deren Zusammensetzung durch die Formel $N(C_2HCl_3O \cdot C_{12}H_{10}O_3)$ zu geben ist. So entsteht — um einen der Versuche anzuführen —, wenn man die Lösung von Resorcin in verdünnter Schwefelsäure eine Stunde auf 50° erhitzt, nach dem Erkalten mit einer Lösung von Chloral in Wasser (1:1) versetzt und auf 60° erhitzt, eine gelbe und dann rothe Lösung, welche beim Erkalten weisse Nadeln abscheidet, denen braune körnige Massen beigemischt sind.

Gabriel.

Ueber Derivate der gechlorten *p*-Nitrophenole von Alexander Kollrepp (*Ann.* 284, 1—34). Werden 25g *p*-Nitrophenol in 1L concentrirter Salzsäure gelöst und nach dem Erkalten mit 7.344 Kaliumchloral in 150 ccm Wasser allmählich versetzt, so entsteht *o*-Chlor-*p*-nitrophenol vom Schmelzpunkt 110°. Mit Zinn und Salzsäure erhält man daraus *o*-Chlor-*p*-amidophenol [Schmelzpunkt 153°; Nadeln aus heissem Wasser; Salze: $C_6H_6ClNO \cdot H_2SO_4 + 2aq$ (Schüppchen), $C_6H_6ClNO \cdot C_4H_8H_6$ (monoklin)]. *o*-*o*-Dichlor-*p*-nitrophenol entsteht analog der Monochlorverbindung durch die doppelte Menge Kaliumchlorat, schmilzt bei 125°, zerfällt höher erhitzt in Dichlorchinon, Stickoxyd und Stickstoff, bildet die Salze: $C_6H_2Cl_2NO_2 \cdot OR + 1aq$ (orangerothe Nadeln), $(C_6H_2Cl_2NO_2O)_2Cd + 3.5aq$ (gelbe Nadeln), $(C_6H_2Cl_2NO_2O)_2Cn + 5aq$ (gelbgrünliche Nadeln) und wird reducirt zu Dichloramidophenol vom Schmelzpunkt 167° (glänzende, fast nicht in Wasser, am besten in Benzol lösliche Nadeln). Salze des letzteren: $C_6H_5NOCl_2 \cdot HBr$ (hexa-

gonale Tafeln), $(C_6H_5NOCl_2)_2H_2C_2O_4$ (lange Nadeln), $C_6H_5NOCl_2 \cdot HNO_3$ (rhombische Tafeln). Aus *p*-Nitrophenol (25 g) und Kaliumchlorat (22.03) werde nach obigem Verfahren nicht Tri- sondern Dichlornitrophenol und Chloranil erhalten. Die schwachangesäuerten Sulfate von Chlor- und Dichloramidophenol gehen durch Kaliumchromat in Mono- resp. Dichlorchinon (Schmelzpunkt 57° resp. 120°) über. Lässt man zu einer verdünnten Lösung des salzsauren (oder bequemer des Zinndoppelsalzes) des Chloramidophenols bei 0° Chlorkalklösung bis zur Gelbfärbung fließen, so erhält man Monochlorchinonchlorimid $C_6H_3ONCl_2$ vom Schmelzpunkt 87° , welches sich schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol löst, lange gelbe Nadeln bildet und bei 110° verkohlt. Auf analoge Weise entsteht aus Dichloramidophenol das bei $67-68^\circ$ schmelzende, gelbe, blättrige Dichlorchinonchlorimid. — Bleibt ein wässriger Brei von Chlorchinonchlorimid mit Natriumbisulfid im geschlossenen Gefäss $\frac{1}{2}$ Tag stehen, so ist Chloramidophenolsulfonsäure entstanden, welche Silber- und Fehling'sche Lösung reducirt, nicht in Aether, Benzol und Chloroform, ziemlich in heissem verdünntem Alkohol, sehr leicht in siedendem Wasser löslich ist und aus letzteren in verfilzten Nadeln anschießt, die beim Stehen mit Wasser in rhombische $2\frac{1}{2}H_2O$ haltende Krystalle übergehen; Salze: $(C_6H_5ClNO \cdot SO_3)_2Cu$ mikroskopische gelbbraune Nadeln, $(C_6H_5ClNO \cdot SO_3)_2Zn$ rhombische Prismen, $(C_6H_5ClNO \cdot SO_3)_2Ni$ mikroskopische rhombische Prismen. Die nämliche Säure wird (anscheinend neben einem Dichlorhydrazophenol vom Schmelzpunkt 145° aus Dichlorchinonchlorimid durch Einwirkung von Natriumbisulfid gebildet, und hat daher die Constitution: $OH:Cl:NH_2:SO_3H = 1:2:4:6$. — Chlordiazophenolsulfosäure $C_6H_3ClN_2SO_4 + 3H_2O$ scheidet sich in irisirenden Krystallen ab, wenn man durch eine eiskalte Aufschlammung von Chloramidosulfosäure salpetrige Säure leitet und in die entstandene Lösung Salzsäuregas leitet; die Säure bräunt sich bei 130° , und verpufft bei 170° ; $C_6H_2ClN_2SO_4 Ag + 2aq$ (gelbe hexagonale Tafeln) $(C_6H_2ClNSO_4)_2Ba + 7\frac{1}{2}aq$ (gelbe Nadeln). Mit Bromwasser giebt die Lösung der Diazosäure eine Fällung von *p*-Diazochlorbromphenol $C_6H_2ClBrN_2O$ (gelbrothe Blättchen und Nadeln), welche schwer in Aether, Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol löslich sind, bei 150 explodiren, ein farbloses Chlorhydrat (Nadeln) und gelbes Chloroplatinat (Schüppchen) liefern.

Gabriel.

Ueber β -Sulfophtalsäure, β -Oxyphtalsäure und β -Chlorphtalsäure von Alfred Rée (*Ann.* 233, 219—240). (Vergl. Notiz in diesen Berichten XVIII, 3359). I. β -Sulfophtalsäure. Die Darstellung dieser Säure geschieht am bequemsten, indem man nach Gräbe (*diese Berichte* XVIII, 1126) mit 3 Theilen Salpetersäure von

1.3—1.33 spezifischem Gewicht erwärmt, das Product auf dem Wasserbad eindampft und die syrupöse Säure durch Baryhydrat in das zweifachsaure Salz $C_6H_3(CO_2H)_2SO_3Ba$ überführt. Auch das Kaliumsalz der Dinitronaphtolsulfosäure (Naphtolgelb S) kann durch 3 Theile Salpetersäure in ähnlicher Weise in die Sulfophtalsäure verwandelt werden. Endlich lässt sich die Sulfosäure auch direct aus dem Phtalsäureanhydrid in einer Ausbeute von mehr als 80 pCt. der Theorie bereiten, indem man 100 g Phtalsäureanhydrid in 150 g rauchender Schwefelsäure von 20—25 pCt. Anhydrid-Gehalt löst und unter fortwährendem Einleiten von Schwefelsäureanhydrid anfangs auf 190—200° und schliesslich auf 210° im Oelbade im Ganzen 6½ Stunden erwärmt. Die Isolirung der Säure geschah wie oben durch das Bariumsalz; in der Mutterlauge des letzteren findet sich etwas α -Sulfophtalsäure. Die aus Phtalsäure erhältliche Sulfophtalsäure zersetzt sich, entgegen Loew's Angabe, nicht durch Kochen mit Wasser. Die freie β -Säure ist in ein Syrup, der in vacuo allmählich zu einer harten durchsichtigen Masse oder durch Trocknen bei 95° zu einer weissen Krystallmasse erstarrt das Hydrat $C_6H_3(SO_3H)(CO_2H)_2 + H_2O$ darstellt, bei 138—140° schmilzt, bei 140° allmählich 1 H₂O abgibt und in einen schwach bräunlichen Syrup übergeht, und bei 180° unter starker Bräunung noch 1 Molekül Wasser verliert. Salze: Das neutrale Baryum-salz entsteht auch aus Baryumcarbonat (vergl. dagegen Loew) und ist erst bei 250—260° wasserfrei; $C_8H_4SO_7Ba + 2H_2O$ (Nadeln) wird bei 150° wasserfrei; $(C_8H_4SO_7)_2Ba + 5H_2O$ (lange Nadeln) entsteht selbst bei ziemlichem Ueberschuss von Salzsäure, löst sich in 21 resp. 2 Theilen Wasser bei 15° resp. 100°, verliert bei 150° sein Krystallwasser und giebt höher (250°) erhitzt noch 1 H₂O unter Anhydridbildung ab; das neutrale Kaliumsalz ist leicht in Wasser löslich und durch Alkohol fällbar; $C_8H_4SO_7K + 2H_2O$ (Nadeln) wird bei 150° wasserfrei; $C_8H_4SO_7(NH_4)_2 + 1½H_2O$ (Nadeln) giebt sein Krystallwasser bei 100° ab und geht bei 190° unter Austritt von noch 2 Molekülen Wasser in Phtalimidsulfonsaures Ammonium $NH_2(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3NH_4$ über, welches in Prismen krystallisirt und beim Erhitzen partiell in Phtalimid etc. zerfällt. — Sulfophtalsäuremonochlorid $C_8H_4O_4 \cdot SO_2Cl$ wird in mikroskopischen, bei 167—170° unter Zersetzung schmelzenden Prismen erhalten, wenn man das Hydrat der Säure (s. o.) mit 3 Molekülen Phosphorpentachlorid mässig erwärmt, das Oxychlorid abdestillirt, das verbleibende Oel mit Aether löst, die Lösung mit Wasser durchschüttelt und dann verdunstet; es ist leicht in Aether, Aceton und Alkohol, wenig in Chloroform, nicht in Benzol und Ligroin löslich, zerfällt durch kochendes Wasser und giebt mit Ammoniak Phtalsulfaminsäure $C_8H_4O_4 \cdot SO_2NH_2$, wasserhelle Prismen, welche

bei $192 - 202^{\circ}$ unter Zersetzung schmelzen, sich in Wasser, Alkohol Aether und Eisessig, nicht in Chloroform und Benzol lösen. Sulfophtalsäuretrichlorid $C_8H_3SO_4Cl_3$ erhält man durch einstündige Digestion von 1 Molekül Hydrat der Säure mit 4 Molekülen Phosphor-pentachlorid bei 150° als ein Oel, welches durch Wasser in Monochlorid resp. Sulfophtalsäure und mit 1 Molekül PCl_5 bei $200 - 220^{\circ}$ glatt in β -Chlorphtalylechlorid $C_8H_3Cl_3O_2$ und Thionylechlorid übergeht; letzteres ist auch direct aus dem Säurehydrat und 5 Molekülen PCl_5 oder aus dem Monochlorid und 2 Molekülen PCl_5 erhältlich (s. unten). — β -Sulfophtalsaures Kalium wird durch Schmelzen mit 2 Theilen Natriumformiat in Trimellithsäure (20 — 25 pCt. der angewandten Sulfosäure) verwandelt.

II. β -Oxyphthalsäure entsteht, wenn man die syrupöse Sulfophtalsäure (s. o.) mit Natrum neutralisirt und mit $2\frac{1}{2}$ Theilen Natron $2\frac{1}{2}$ Stunden bei $175 - 180^{\circ}$ verschmilzt unter Zusatz von soviel Wasser, dass sich gut umrühren lässt. Die Säure wird durch Erhitzen bei $200 - 210^{\circ}$ im Kohlensäurestrom von der gleichzeitig entstandenen Oxybenzoesäure befreit, (wobei nur erstere [als Anhydrid] sublimirt), giebt einen Methyläther $C_{10}H_{10}O_5$ (Tafeln vom Schmelzpunkt 102°) zerfällt mit Salzsäure bei 180° in 6 Stunden quantitativ in Oxybenzoesäure (Schmelzpunkt 200°) und verwandelt sich, wenn man sie schmilzt und Ammoniak hindurchleitet, in β -Oxyphthalimid, gelbliche, bei $288 - 289^{\circ}$ schmelzende Blättchen, welche sich schwer in Alkohol, Aether und Eisessig, nicht in Benzol, Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht in Kalilauge lösen und auf analoge Weise wie das Phthalimid (vergl. Gräbe, *diese Berichte* XVII, 2595) durch Reduction mit Zinn und Salzsäure etc. zu Oxyphthalid $C_8H_3OH: \left\{ \begin{array}{l} CH_2 \\ CO \end{array} \right\} O$ reducirt werden; letzteres sublimirt in Nadelchen, schmilzt bei 222° , erweicht bei 210° , ist schwer in heissem Wasser in Aether und Chloroform, reichlicher in heissem Alkohol und Eisessig löslich.

III. β -Chlorphthalsäure entsteht durch Wasser aus dem β -Chlorphtalylechlorid (s. o.), welches unzersetzt bei $275 - 276^{\circ}$ (unc.) siedet; die Säure (Schmelzpunkt 148°) geht durch Destillation in ihr Anhydrid über; selbiges schmilzt bei $96 - 97^{\circ}$, siedet bei 294.5° unter 720 mm Druck, löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, und Eisessig, weniger in Schwefelkohlenstoff, schwierig in Ligroin und krystallisirt asymmetrisch; ihr Methyläther (Nadeln) schmilzt bei 37° , ihr Aethyläther siedet bei $300 - 305^{\circ}$ und erstarrt bei -20° . β -Chlorphthalimid (aus Ammoniak und geschmolzenem Anhydrid) schmilzt bei $210 - 211^{\circ}$, wird schwer von kochendem Wasser, kaltem Alkohol und Aether, leicht von Benzol, Chloroform, Aceton, kaum von Schwefelkohlenstoff und Ligroin aufgenommen. β -Chlorfluor-

eseein gleicht dem Fluorescein. β -Chlorbenzoylbenzoesäure $C_6H_3(CO_2H)(C_7H_3O)(Cl)$ (= 1:2:4 oder 5) entsteht, wenn man in eine kochende Lösung von 5 g Chlorphthalsäureanhydrid in 50 g Benzol allmählich 15 g Chloraluminium einträgt; nach Aufhören der Salzsäureabgabe wird das Benzol verdunstet, der Rückstand mit Soda ausgezogen, und aus der Lösung durch weitere Reinigung schliesslich die Säure in monosymmetrischen Prismen erhalten; selbige schmelzen bei 170° , sind leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, heissem Benzol, schwierig in Schwefelkohlenstoff, kaum in Ligroin löslich und gehen mit 20 Theilen Schwefelsäure gelöst durch 10 Minuten langes Erwärmen auf 160 – 170° in Chloranthrachinon über, welches aus Alkohol in gelblichgrauen, bei 204° schmelzenden Nadelchen auskriecht und sich leicht in heissem Benzol löst.

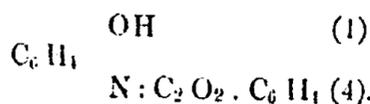
Gabriel.

Ueber Diphtalylbildung von C. Graebe und Ph. Güye (*Ann.* 233, 241–248). Verfasser haben die bereits früher (*diese Berichte* XVII, 2851) beschriebene Bildung von Diphtalyl aus Phtalid und Phtalsäureanhydrid (unter Austritt von H_2O) weiter verfolgt, um bessere Ausbeuten zu erhalten und dann die Reaction auf substituirte Phtalsäuren und Phtalide sowie auf Phtalimid und Phtalimidin ausgedehnt. Zur Darstellung von Diphtalyl empfiehlt es sich, 1 Theil Phtalid, $1\frac{3}{4}$ –2 Theile Phtalsäureanhydrid und $\frac{1}{2}$ Theil geschmolzenes Natriumacetat 10 Stunden auf 260 – 265° zu erhitzen und die harte Masse mit Wasser und dann mit heissem Alkohol auszuziehen; es bleibt Diphtalyl zurück in einer Ausbeute von ca. 55 pCt. der Theorie. — Phtalid und Thiophtalsäureanhydrid geben schon bei 100° Schwefelwasserstoff ab und liefern bei 216 – 218° reichlich Diphtalyl. — 1 Phtalsäureanhydrid (3 Theile). Nitrophtalid (2 Theile); (s. Hönig, *diese Berichte* XVIII, 3447) und Natriumacetat (2 Theile) geben durch 8stündiges Erhitzen auf 230° ca. 1 Theil Nitrodiphtalyl, gelbliche, bei 270° schmelzende Nadeln, welche in allen Lösungsmitteln löslicher sind als Diphtalyl und wie letzteres 2 Br addiren. — In analoger Weise entsteht aus β -Oxyphthalsäure, Oxydiphtalyl, welches aus Eisessig krystallisirt und röthlichbraune Nadelchen bildet, die bei 374° noch nicht schmelzen, aber schon zu zerfallen beginnen. — Wird Phtalsäureanhydrid mit 2 Theile Tetrachlorphtalid 4 Stunden gekocht, die Masse mit Eisessig extrahirt, der Rückstand in siedendem Phenol gelöst und mit verdünntem Alkohol versetzt, so fällt Tetrachlordiphtalyl als bräunliches Pulver, welches nicht schmilzt sondern beim starken Erhitzen sich zersetzt, leicht in Chloroform, Anilin und Phenol und nahezu gar nicht in Alkohol, Eisessig und Toluol löslich ist. — Für Diphtalylimid $C_{16}H_9NO_3$ (so nennen Verfasser den von Graebe und Schmalzigaug aus Diphtalylactonsäure und Ammoniak erhaltenen Körper) werden 3 neue Synthesen

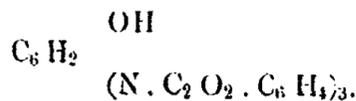
beschrieben: 1) aus Phtalsäureanhydrid und Phtalimidin durch 7 bis 8stündiges Erhitzen auf 220—230° unter Zusatz von Natriumacetat (daneben entsteht Diphtalyl); 2) aus 2.5 Theile Phtalimid und 2.2 Theile Phtalimidin, welche man mit 1.5 Theile Natriumacetat 8 Stunden auf 220—230° erhitzt: Ausbeute 2,2 g Diphtalylimid; es löst in Natronlauge mit gelber Farbe und bildet (wahrscheinlich in Folge einer Beimischung) gelbliche Nadeln, (die Verbindung aus Diphtalylactonsäure ist nahezu farblos; 3) aus Phtalimid und Phtalid durch mehrstündiges, mässiges Sieden. Das Diphtalylimid ist Diphtalyl, in welchem entweder ein Anhydridsauerstoff oder ein Carbonylsauerstoff durch Imid ersetzt ist.

Gabriel.

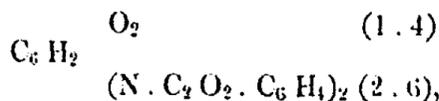
Einwirkung von Phtalanhydrid auf Amide und Amidophenole von A. Piutti (*Chem.-Ztg.* 54, 821, 55, 839). Schmilzt man die Amide einbasischer Säuren mit Phtalsäureanhydrid, so verläuft die Reaction im Sinne folgender Gleichung: $C_n H_m CO \cdot NH_2 + C_6 H_4 \cdot C_2 O_2 \cdot O = C_n H_m COOH + C_6 H_4 \cdot C_2 O_2 \cdot NH$. — Alkylsubstituirte Amide geben dabei die entsprechend substituirten Phtalimide. Aehnlich wirken die Amidophenole in der Hitze auf das Anhydrid ein; so entsteht mittelst *p*-Amidophenol ein Oxyphenylphtalimid,



bei Anwendung von Triamidphenol ein Triphthalylpicramin



Letzteres löst sich in kalter, concentrirter Salpetersäure auf und verwandelt sich dabei in das Diphtalylamidochinon



indem die in der Parastellung befindliche Gruppe als Phtalimid abgeschieden und durch ein Sauerstoffatom ersetzt wird.

Freund.

Beiträge zur Kenntniss der Azo- und Disazoverbindungen von O. Wallach (*Ann.* 234, 350—363). Die vorliegende Arbeit ist von Albert Maassen auf Wallach's Veranlassung ausgeführt worden (vergl. *diese Berichte* XVII, 608). Maassen bestätigt aufs neue die vom Verfasser aufgestellte Constitution des *p*-Acet-*m*-toluylendiamins Schmp. 159—160°; dasselbe entsteht nämlich, wenn man *o*-Nitro-*p*-amidotoluol (Schmp. 77° 5) durch Acetanhydrid in die Monoacetverbindung (gelbe Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 144° 5) überführt und letztere mit Eisenfeile und Essigsäure reducirt. Das Acet-

toluylendiamin (1 Molekül) wird durch Behandlung mit 2 Molekülen Salzsäure, 1 Molekül Natriumnitrit und 2 Molekülen Dimethylanilin verwandelt in *p*-Acetamidotoluol-*o*-azodimethylanilin $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{NHCOCH}_3)$. goldgelbe Blättchen vom Schmp. 200° , welche mit 1 HCl ein grünlich schimmerndes Salz bilden, und durch halbstündiges Kochen mit 10 Theilen verdünnter Schwefelsäure und Zusatz von Ammoniak zur Lösung *p*-Amidotoluol-*o*-azodimethylanilin liefern. Diese Base schmilzt bei 145° , bildet Musivgold-ähnliche Blättchen, löst sich in heissem Alkohol, Chloroform, Benzol, nicht in Wasser und wird durch Diazotirung und darauf folgende Umsetzung mit Phenol resp. β -Naphthol verwandelt in Toluol-*o*-azodimethylanilin-*p*-azophenol resp. -*p*-azo- β -naphthol; ersteres bildet röthlichgelbe, verfilzte Nadeln (Schmp. $159-160^\circ$), letzteres rothe Nadelchen (Schmp. 244°). — Auf analoge Weise ist erhältlich *p*-Acetamidotoluol-*o*-azo-diäthylanilin (röthlichbraune Nadeln, Schmp. 159°). — *o*-Acet-*m*-toluylendiamin [$\text{CH}_3 : \text{NHC}_2\text{H}_3\text{O} : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4$; Nadeln vom Schmp. 140° , löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser] wird erhalten, wenn man *o*-Amido-*m*-toluylendiamin (Schmp. 107°) in die Monacetverbindung (Schmp. 151°) verwandelt und dann mit Eisen und Essigsäure reducirt; aus dem Diamin wurden in analoger Weise (wie zuvor aus ihren Isomeren) dargestellt: *o*-Acetamidotoluol-*p*-azodimethylanilin (gelbrothe Nadeln, Schmp. 192°) und *o*-Amidotoluol-*p*-azodimethylanilin (gelbrothe Nadeln, Schmp. 215°). — Aus Monacet-*m*-phenylendiamin (vergl. Wallach und Schulze, *diese Berichte* XV, 3020) bereitete W. Brass Acetamidobenzo-*m*-azodimethylanilin (Blättchen, Schmp. 184°) und daraus Amidobenzol-*m*-azodimethylanilin (Blättchen, Schmp. $165-166^\circ$). Gabriel.

Untersuchungen über Gelatine von P. Schützenberger (*Compt. rend.* 102, 1296—1299) (vergl. *diese Berichte* XIX, Ref. 30). Wird Ossein mit Baryhydrat auf 200° erhitzt, so entweicht ein Fünftel des Stickstoffs als Ammoniak, ferner treten Kohlensäure und Oxalsäure auf, welche zu der Ammoniakmenge in dem Verhältniss stehen, wie sie sich beim Zerfall des Harnstoffs und Oxamids bilden. Die vom Baryumcarbonat und -oxalat abfiltrirte, vom Baryumüberschuss durch Schwefelsäure befreite Flüssigkeit lässt nach dem Eindampfen und Trocknen bei 120° ein Gemenge von der Zusammensetzung $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{NO}_2$ ($n = 7.2$) zurück, welches durch Alkohol, Wasser-Aetheralkohol geschieden wird; 1) in Amidosäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{NO}_2$ (Glycocoll, Alanin, Amidobuttersäure, Leucin oder Amidocaprinsäure); 2) in homologe Säuren der Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{N}_2\text{O}_5$ ($n = 8-10$). Auf Grund alter und neuer Ergebnisse nimmt Verfasser an, dass Gelatine oder vielmehr Ossein entstanden sei unter Wasseraustritt aus 1) einem

Molekül Harustoff oder Oxamid, 2) zwei Gruppen der Formel $C_n H_{2n} N_2 O_5$, 3) 4 Gruppen $C_n H_{2n+1} NO_2$ ($n = 2, 3, 4$ und 6 im Mittel = 3.5). Hiernach könnte man die Constitution des Osseïns etwa durch folgende Gleichung andeuten: $C_2 O_2 (NH_2)_2 + \left. \begin{array}{l} C_9 H_{18} N_2 O_5 \\ C_{10} H_{20} N_2 O_5 \end{array} \right\} + \left. \begin{array}{l} 2 C_3 H_7 NO_2 \\ 2 C_4 H_9 NO_2 \end{array} \right\} - 6H_2 O = C_{35} H_{62} N_{10} O_{14}$. Die als Spaltungsproduct auftretenden Säuren $C_n H_{2n} N_2 O_5$ ($n = 8, 9, 10$) lassen sich nur schwierig unter Anwendung von Wasser und kaltem Alkohol, in welchen sie leicht löslich, rein gewinnen und stellen dicke Syrupe dar, welche erst nach langer Zeit im Vacuum zu flachen, concentrisch gruppirten Nadeln erstarren; bei $100-120^\circ$ getrocknet, bilden sie Anhydride der Formel $C_n H_{2n} N_2 O_4$ und $C_{2n} H_{4n-2} N_4 O_9$, geben mit Essigsäureanhydrid kein Acetylproduct, werden durch Jodäthyl und Kali in bitter-schmeckende, syrupöse Diäthylverbindungen übergeführt und liefern mit Zinkstaub bei 330° stickstoffhaltige, sauerstofffreie, wie Dippel'sches Oel riechende Flüssigkeiten, welche nach Zusammensetzung und Eigenschaften als Hydropyrrole ($C_5 H_7 N$, $C_5 H_9 N$) aufzufassen sind. Verfasser nimmt daher in den Säuren eine Imidgruppe an und fasst sie aus nicht weiter mitgetheilten Gründen als Anhydride von Oxysäuren: $2(C_m H_{2m+1} NO_3) - H_2 O = C_{2m} H_{4m} N_2 O_5$ auf. Die mit dem Oxamid durch Amidverbindung verknüpften Gruppen haben die Formel $C_m H_{2m} N_2 O_4$ ($m = 8-8.5$) [Glucoproteïne, vergl. l. c.], zerfallen durch Baryt bei 200° nach den Gleichungen: $C_m H_{2m} N_2 O_4 + H_2 O = C_n H_{2n} NO_2 + C_p H_{2p+1} NO_3$ ($n + p = m$) und $2C_p H_{2p+1} NO_3 - H_2 O = C_{2p} H_{4p} N_2 O_5$. Die wahrscheinlichste Constitutionsformel des Glucoproteïns ist: $CO_2 H \cdot C_n H_{2n} \cdot NH \times C_m H_{2m} \cdot NH \cdot C_p H_{2p} \cdot CO_2 H$ [bei \times findet die Spaltung durch Wasseraufnahme statt]. Die Entstehung der Hydropyrrole wird wie folgt veranschaulicht: $OH \cdot C_m H_{2m} NH \cdot C_p H_{2p} \cdot CO_2 H = H_2 O + CO_2 + H_2 + C_{m+p} H_{2m+2p-2} NH$. Die Constitution der Gelatine oder des Osseïns ist: $C_2 O_2^{11} (N : [CO \cdot C_n H_{2n} \cdot NH \cdot C_m H_{2m} NH \cdot C_p H_{2p} \cdot CO_2 H]_2)$.

Gabriel.

Ueber die Synthese eines inactiven Terpilens von G. Bouchardat und J. Lafont (*Compt. rend.* 102, 1555-1557). Im Anschluss an frühere Versuche (*Diese Berichte* XIX, Ref. 141) haben Verfasser Eisessig bei 100° 60 Stunden mit Kautschin (ein inactives Terpilen vom Sdp. $175-178^\circ$) erhitzt: Dabei bleibt der grösste Theil unverändert, nur ca. 5 pCt. werden in das Acetat des inactiven Terpilens $C_{10} H_{16} \cdot C_2 H_4 O_2$ verwandelt, welches durch Destillation im Vacuum isolirt, eine aromatische Flüssigkeit darstellt, die in vacuo bei $110-115^\circ$ siedet. Unter gewöhnlichem Druck siedet es bei ca. 220° und zerfällt dabei partiell; es hat die Dichte 0.9705 bei 0° , wird

bei -50° zähflüssig, giebt mit Salzsäuregas $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ (identisch mit Terpilenchlorhydrat) und liefert mit alkoholischem Kali bei 100° inactives Terpilanol (Kautschinmonohydrat) $C_{10}H_{16} \cdot H_2O$ eine zähe Flüssigkeit, welche in vacuo bei $114-118^{\circ}$ kocht, und durch Erkalten auf -50° erstarrt. Gabriel.

Ueber einen Nitrocampher und über dessen salz- und ätherartige Verbindungen von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 103, 275—277). 25 g Chlornitrocampher (Schmelzp. 96°) werden mit 250 ccu 85grädigem Alkohol und überschüssigem, granulirtem, mit Kupfer imprägnirtem Zink eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht, die erhaltene braune Lösung zur Ausfällung des Kupfers mit Zinkstaub geschüttelt, zur Trockniss eingedampft und mit Aether ausgeschüttelt: es bleibt Zinknitrocampher $[C_{10}H_{14}NO_2 \cdot O]_2Zn$ als weisses, krystallinisches Pulver zurück, welches aus Alkohol in orthorhombischen Tafeln anschießt und mit Salzsäure Nitrocampher liefert. Letzterer ist weiss, beginnt bei 97° weich zu werden, kocht und zersetzt sich gegen 150° , löst sich in Alkohol, Chloroform, Aether und Benzol. nach dem Schmelzen wachsartig, um nach und nach (geschmolzenem Zucker ähnlich) krystallinisch zu werden, hat die Drehung $[\alpha]_D = -18.7^{\circ}$ in Benzollösung, während für die Zinkverbindung $[\alpha]_D = +275^{\circ}$ ist. Der Nitrocampher besitzt saure Eigenschaften, röthet Lakmus und zerlegt Carbonate; seine Eisen-, Kupfer-, Silber-, Alkali- und Calciumsalze krystallisiren. Gabriel.

Isomerie der Camphole und Campherarten von Alb. Haller (*Compt. rend.* 103, 64—66). Verfasser hat chinesisches Camphol (Ngai-Campher), ferner Bang phièn-Camphol in Campher, Bromcampher und Camphersäure übergeführt und dabei völlige Identität mit Matricariacampher resp. den entsprechenden Derivaten desselben beobachtet (vergl. folgendes Referat). Gabriel.

Isomerie der Camphole und Campherarten; Baldriancamphol von Alb. Haller (*Compt. rend.* 103, 151—153). Baldriancamphol, aus den bei $220-250^{\circ}$ siedenden Antheilen des Baldrianöls und alkoholischem Kali bereitet, schmilzt bei 200° (Braylonts) und stellt nach Sublimation mit Kalk und wiederholtem Umkrystallisiren aus Petroläther hexagonale Blättchen dar, welche campher- und pfefferartig riechen, bei 208.8° schmelzen, in Toluol gelöst die moleculare Drehung $[\alpha]_D = -37.77$ zeigen und sowohl hierdurch, wie durch die Eigenschaften des daraus erhältlichen Derivates (Monobromcampher, Camphersäure) ihre völlige Identität mit dem Ngai-Camphol (vergl. vorangehendes Referat) erkennen lassen. Gabriel.

Verwandlung der Glucosen in Dextrine von E. Grimaux und L. Lefèvre (*Compt. rend.* 103, 146—149). Glucose wird in

8 Theilen Salzsäure ($d = 1.026$) gelöst, die Lösung in vacuo destillirt, der restirende gelbe Syrup 5—6 mal in Wasser gelöst und mit Alkohol von 90° gefällt. Die weiche, gummiartige Fällung wird in wässriger Lösung mit Thierkohle entfärbt, und hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung als Gummi, welcher in vacuo zu einer durchsichtigen Haut eintrocknet, die sich pulvern lässt. Reduktionskraft und Drehungsvermögen dieses Dextrins variirt mit der Anzahl der Fällungen, denen es unterworfen ward; ein wie angegeben bereitetes Product hatte das Reduktionsvermögen 21.9 pCt. und $[\alpha]_D = 100$, und zeigte nach Entfernung des anhaftenden vergärbaren Zuckers (mittels Hefe) die Reduction 17.8 und $[\alpha]_D = +97.48^{\circ}$. Die Zusammensetzung ergab sich annähernd zu $3(C_6H_{10}O_5) + H_2O$; die Substanz wird durch Jod nicht gefärbt, ist ohne Wirkung auf Malzaufguss, und wird durch 50 Theile 2 procentige Schwefelsäure erst durch 20stündiges Kochen in Glucose zurückverwandelt. — Die alkoholischen Mutterlaugen, aus welchen das Dextrin gefällt ist (s. oben), enthalten andere stärker reducirende Dextrine, ferner Glucose und anscheinend Maltose. Aus Galactose wird in analoger Weise ein Galactodextrin erhalten, welches eine Reduktionskraft von 10 pCt. und die Drehung $[\alpha]_D = +80^{\circ}$ aufweist.

Gabriel.

Zur Kenntniss der Kohlehydrate von R. Wallach (*Ann.* 234. 364—375). Zerleinerte Knollen von *Iris Pseud-Acorus* (Wasserlilie) wurden mit kaltem Wasser 1—2 Tage stehengelassen, die Lösung abgepresst, mit basischem Bleiacetat gefällt, filtrirt, das Filtrat entbleit mit Schwefelwasserstoff, letzterer durch einen Luftstrom verjagt, die Flüssigkeit mit dem mehrfachen Volumen Alkohol versetzt und der dadurch hervorgerufene Niederschlag nach dem Absetzen filtrirt, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt. Das Product, Irisin, $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$, ist ein blendend weisses Kohlehydrat, sieht wie Stärke aus, bildet Ketten oder gruppenweis gelagerte Kugeln, dreht stärker links als Inulin (annähernd -51.55° und -49.9° beobachtet), reducirt Fehling'sche Lösung auch nicht beim Kochen, wird durch verdünnte Säuren sehr leicht in einen Zucker (wahrscheinlich Lävulose) verwandelt und zeigt folgende Reactionen: es giebt mit Jod keine Färbung, mit Jodwasserstoffsäure ($d = 1.96$) heftige Reaction [das Reactionproduct liefert mit Natronlauge Jodoform], seine Lösung in Salzsäure ($d = 1.12$) zersetzt sich tiefergehend bei 100° [dabei tritt Lävulin?säure auf), es löst sich in Natronlauge, giebt in wässriger Lösung mit Barythydrat eine Fällung und zersetzt sich bei $207-209^{\circ}$ unter Schäumen. Vom Inulin unterscheidet sich das Irisin 1) durch das grössere Drehvermögen, 2) durch die Unfähigkeit doppelbrechende Sphärökrystalle zu erzeugen, 3) durch mindestens 4 mal grössere Löslichkeit

in Wasser. Ebenso wenig konnte es mit dem amorphleichtlöslichen Inulin, dem Metinulin und dem Lävulin Dragendorff's, der Synanthrose und dem Inuloïd Popp's, sowie dem Sinistrin Schmiedeburg's identificirt werden. Gabriel.

Zur Kenntniss des Lactucerin's von O. Hesse (*Ann.* 234, 243—253.) Zur Darstellung des Lactucerin's wurde deutsches Lactucarium mit Petroläther geschüttelt, das Extract nach etwa 14 Tagen abgegossen, der Verdunstungsrückstand erhitzt und mit heissem Alkohol extrahirt, welcher beim Erkalten respective Einengen Lactucerin auskrystallisiren liess. Letzteres ist wesentlich ein durch Alkohol nicht trennbares Gemenge zweier Ester, welche sich mit alkoholischem Kali zu Kaliumacetat und zwei isomeren alkoholartigen Körpern: α -Lactuceroïl (-Lactucerylalkohol, vergl. *Neues Handwörterbuch* 4, 7) und β -Lactuceroïl $C_{18}H_{30}O$ umsetzen. Aus dem Gemenge der beiden Lactuceroïle wird die α -Verbindung durch wenig kochenden Alkohol extrahirt, scheidet sich beim Erkalten der Lösung ab und wird zur Reinigung in das Acetat (durch Acetanhydrid) übergeführt; sie bildet caféinähnliche Nadeln, löst sich leicht in heissem, wenig im kaltem Alkohol, Aceton und Eisessig, sehr leicht in Chloroform, Aether und Ligroïn, schmilzt bei 179° (nicht 162° ; l. c.), zeigt Drehvermögen $[\alpha]_D = +76.2^{\circ}$ und krystallisirt aus 90 pCt. Alkohol mit $1H_2O$; Acetyl- α -Lactuceroïl $C_{18}H_{29}O \cdot C_2H_3O$ bildet Blättchen, sintert bei 195° , schmilzt bei 210° und zeigt Drehkraft $[\alpha]_D = 63.6^{\circ}$ (63.1°); der Propionylester bildet zu Warzen vereinte Nadeln vom Schmelzpunkt 152° und erweicht gegen 140° . — Das β -Lactuceroïl scheidet sich aus den Mutterlaugen der α -Verbindung beim Verdunsten ab, krystallisirt aus Aether und Chloroform in silberglänzenden Nadeln, schiesst aus Alkohol mit $1H_2O$ an, dreht rechts ($[\alpha]_D = +38.2^{\circ}$), giebt einen bei 230° schmelzenden Acetylesther $C_{18}H_{29}O \cdot C_2H_3O$ in Blättchen oder Prismen. Das Wesen des Lactucosin's von Lenoir (1846) ist durch vorliegende Untersuchung nicht aufgeklärt. Gabriel.

Beitrag zur Kenntniss der Basen von Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* 102, 1479—1481). Nach Hoogewerff und van Dorp (*diese Berichte* XVIII, Ref. 74) wirkt Kali auf ein Gemisch von Chinolin- und Chinaldinjodmethylat im Sinne der Gleichung $C_{10}H_9N \cdot C_2H_5J + C_9H_7N \cdot C_2H_5J = C_{23}H_{23}N_2J + 2H + HJ$ und reagirt auch auf 1 Molekül Jodalkylat einer Chinolinbase unter Farbstoffbildung. Verfasser untersucht nun das Verhalten einiger Pyridinbasen: Pyridinjodmethylat giebt in alkoholischer, warmer Lösung mit Kalilauge von 45° erwärmt ein braunes, in Alkohol mit dunkelrother Farbe lösliches Harz; aus Pyridinjodäthylat entsteht auf analoge Weise ein Farbstoff, dessen alkoholische Lösung carminroth ist. Die Jodalkylate des α -Picolins zeigen gleichfalls Farbreactionen und ebenso Gemische

der Jodalkylate von Pyridin- mit Chinolinbasen. (Vergl. auch das folgende Referat.)

Gabriel.

Beitrag zum Studium der Alkaloïde von Oechauer de Coninck (*Compt. rend.* 103, 62—63; vergl. das vorangehende Referat). Ein aequimoleculares Gemisch der reinen Jodmethylate von Pyridin und synthetischen Chinolin wird in warmem Alkohol mit überschüssiger Kalilauge (45°) 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und von dem entstandenen bräunlichen Harz decantirt (A) und das Harz noch 1 Stunde mit etwas Kali erhitzt; es löst sich in Methyl-, Aethyl-, Amylalkohol und Aether mit rubinrother Farbe. Die decantirte Flüssigkeit (A) scheidet beim Stehen eine zähe Masse ab, welche mit Alkohol eine granatrothe Lösung giebt; letztere wird durch Wasser, Salz- und Essigsäure nicht verändert, durch Alkali schmutzigroth, (im Ueberschuss entfernt), und durch Salzsäure gefällt; darnach ist die Substanz von den früher beschriebenen Farbstoffen verschieden. In ähnlicher Weise hat Verfasser Farbstoffe aus Gemischen von Chinolinjodmethylat und Pyridinjodäthylat, sowie von Chinolinjodäthylat und Pyridinjodmethylat erhalten. Auch die Jodmethylate von Dipyridin, α - und β -Dipicolin, β - und γ -Dilutidin liefern, jedes für sich mit alkoholischer Kalilauge behandelt, Farbstoffe.

Gabriel.

Zur Kenntniss des Pseudomorphins von O. Hesse (*Ann.* 234, 253—256). Verfasser stellt einige geschichtliche Angaben Donath's (*diese Berichte* XIX, Ref. 489) bezüglich des Pseudomorphins richtig, empfiehlt die Bezeichnung des Alkaloïds beizubehalten (Donath hatte den gut entsprechenden Namen Dehydromorphin vorgeschlagen) und führt schliesslich einige charakteristische Farbreactionen dieser Base an: mit gleichem Gewicht Rohzucker gemischt, giebt sie (ebenso ihr Diacetylproduct) mit reiner Schwefelsäure eine dunkelgrüne, dann allmählich braungrüne Lösung, mit eisenoxydhaltiger Säure ein prächtig blaue, später intensiv dunkelgrüne Lösung.

Gabriel.

Ueber Cinchol von O. Hesse (*Ann.* 234, 375—379). Der Cincholacetester (Schmelzp. 124) (*diese Berichte* XVIII, Ref. 447) krystallisirt nicht blos in Nadeln, sondern auch, wenn er mit Alkohol in Berührung bleibt oder aus geschmolzenem Cinchol bereitet wurde, in Blättchen — Liebermann's Oxychinoterpen (*diese Berichte* XVIII, 1805), in seiner ursprünglichen Form (Cholestolnadeln) wie in seiner späteren (Cholestollblättchen) ist wesentlich Cinchol.

Gabriel.

Ueber die China bicolor von O. Hesse (*Ann.* 234, 380—384). Verfasser hat China bicolor (= bicolorata, Ch. Tecamez, Ch. Pitoya, Pitoyarinde) von Neuem untersucht und in Uebereinstimmung mit seinen früheren Beobachtungen (entgegen Hodgkin, *Pharm. Journ. Trans.* 15, 217) gefunden, dass Chinin, Conchinin, Cinchonin, über-

haupt die Alkaloide der echten Chinarinde abwesend sind, dass aber das zu höchstens 0.1 pCt. vorhandene Alkaloïd wahrscheinlich nahe verwandt ist mit den Basen der Gruppe A der Rinde von *Remija Purdicana* (*diese Berichte* XVII, Ref. 491).

Gabriel.

Spaltungen des Pilocarpins von E. Hardy und G. Calmels (*Compt. rend.* 102, 1562—1564 vergl. *diese Berichte* XIX, Ref. 490). 5 g Pilocarpin in 2 L Wasser werden 12 Stunden am Rückflusskühler heftig gekocht, dann 1.5 L abdestillirt (es geht Trimethylamin über), der Rückstand auf 25 cem eingeeengt und mit Soda versetzt, wodurch Pilocarpidin grösstentheils abgeschieden wird. Das verbleibende Gemisch von Pilocarpidin und β -Pyridin- α -Milchsäure wird zur Trennung in die Goldsalze übergeführt, von denen das der Säure leichter löslich und unkrystallisirbar ist. Die Säure selber ist gummiartig, leicht löslich in Wasser und Alkohol (ebenso das Platinsalz). Im Exsiccator gehen das Gold- und Platinsalz unter Salzsäureverlust über in $\text{AuCl}_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3$ [tiefgelbe, bei 153—154° schmelzende Nadeln] resp. $\text{PtCl}_4 \cdot (\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3)_2$ [verfilzte Nadeln]. — 1 Molekül Pilocarpinnitrat wurde mit 6 Molekülen Kaliumpermanganat oxydirt: es entstand Methylamin, etwas Ammoniak und β -Pyridintartronsäure; selbige ist syrupös; ihr Baryumsalz, $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_5\text{Ba}$, wird durch Alkohol gefällt, löst sich in Wasser, und diese Lösung trocknet zu einem Gummi aus, das schliesslich undeutlich mit 3 H_2O krystallisirt; das Silbersalz, $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_5\text{Ag}_2$ ist schwerlöslich, das Kupfersalz, $\text{C}_8\text{H}_5\text{NCOH}(\text{COOCuOH})_2 + \text{H}_2\text{O}$, verliert beim Trocknen H_2O ; durch Kaliumpermanganat wird die Säure zu β -Pyridincarbonensäure oxydirt. (Vergl. folg. Referat.)

Gabriel.

Beurtheilung der Reactionen des Pilocarpins von E. Hardy und G. Calmels, *Compt. rend.* 103, 277—281 (vergl. vorangehendes Referat). Verfasser haben β -pyridin- α -milchsauren Baryt destillirt und dabei (ca. 10 pCt.) Hydroxyäthylpyridin β -Py. $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ als zähe, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit erhalten; selbige liefert ein braungelbes, schwerlösliches Platinsalz, $\text{PtCl}_4 \cdot (\text{C}_7\text{H}_9\text{NO})_2$ und geht in alkoholischer Lösung mit Goldchlorid auf 60° erwärmt unter Spiegelbildung in das Hydrat des β -Pyridylmethylketons, β -Py. $\text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}_3$, über, welches identisch ist mit der direct synthetisch erhältlichen Verbindung [das Platinsalz, $\text{PtH}_2\text{Cl}_6(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO} + \text{H}_2\text{O})_2$, ist hellgelb, voluminös]. Darnach enthält also die β -Pyridin- α -Milchsäure das Hydroxyl in α -Stellung, nicht in β -Stellung. — Jabonin, β -Py. $\text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 = \text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2$, wurde durch Destillation der Barytverbindungen des Pilocarpins oder Pilocarpidins erhalten als ein im reinen Zustande farbloses Oel, welches mit Platin und Gold die folgenden, amorphen Salze liefert: $\text{AuCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2$; $\text{AuCl}_3\text{HCl} \cdot \text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2$; $\text{PtCl}_4(\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2)_2$; PtCl_6H_2 .

$(C_9H_{14}N_2)_2$. Die Base ist bereits unter anderen Bedingungen von Kingzett, Poehl, Hamack und Meyer erhalten und mit Unrecht zu Coniin in Beziehung gebracht worden.

Gabriel.

Ueber die Jervasäure, ein neues Vorkommen der Chelidonsäure von Ernst Schmidt (*Arch. Pharm.* [3] 24, 513—522). Aus den Versuchen, welche Verfasser mit der Jervasäure angestellt hat, (Verhalten gegen ätzende Alkalien, gegen Ammoniak, Untersuchung des bei der Destillation der Ammonjervasäure entstandenen Oxypyridins, Vergleichung verschiedener Salze, des sauren jervasäuren Silbers, des des Calciums) geht hervor, dass diese Säure mit der Chelidonsäure identisch ist (vergl. hierzu Schmidt, *Tagebl. d. 58. Naturforsch.-Vers.* — Weppen, *Arch. Pharm.* 1873, 101 und 193; Lerch, *diese Berichte* XVII, Ref. 424; Lieben und Haitinger, *diese Berichte* XVII, 1507a; ebendas. XVII, Ref. 422, XVIII, 929a und Ref. 381). Interessant ist das Vorkommen der Jerva- oder Chelidonsäure, welche bisher nur in einer Pflanzenart der Familie der Papaveraceen aufgefunden wurde, in einer monocotylen Wurzel der Veratreen (Nieswurz).

Proskauer.

Ueber das Coffein von Ernst Schmidt (*Arch. Pharm.* [3] 24, 522—528). III. Mittheilung: Verhalten des Coffeinmethylhydroxyd bei erhöhter Temperatur (vergl. *diese Berichte* XVI, Ref. 2682; XVIII, Ref. 331). Das Coffeinmethylhydroxyd ($C_{13}H_{10}N_4O_2 \cdot CH_3OH + H_2O$) bildet farblose federartig gruppirte Nadeln, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform und schmilzt bei $137-138^\circ$ im entwässerten Zustande, bei $90-91^\circ$ im wasserhaltigen Zustande, (Nach Versuchen von Kobert ist diese Ammoniumbase im Gegensatze zu allen andern so gut wie ungiftig.) Bereits Neide (*Inaug.-Dissert.*, Freiburg 1883) hatte das Verhalten des Coffeinmethylhydroxyds bei höheren Temperaturen, speziell bei der trocknen Destillation studirt, ohne indessen zu abschliessenden Resultaten gelangt zu sein. Nach den Versuchen des Verfassers erleidet die Base bis gegen 170° keine Zersetzung. Bei Temperaturen von $200-220^\circ$ entsteht unter Entwicklung eines schwachen Geruches nach Methylamin und Hinterlassung eines ziemlich geringen Rückstandes Coffein (neben geringen Mengen von Cholestrophan). Im Wesentlichen die gleiche Zersetzung, wie bei $200-220^\circ$ erfährt die Base bei der trocknen Destillation im Wasserstoffstrome. Bei einem Destillationsversuche fand sich neben Methylamin auch Ammoniak vor. Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass das Coffeinmethylhydroxyd, abweichend von dem Verhalten quaternärer Ammoniumbasen bei der trocknen Destillation kein Methylcoffein liefert. Obschon es nicht gelungen ist, in den Destillationsproducten den Nachweis von Methylalkohol zu führen, so dürfte unter Berücksichtigung des Verhaltens des Coffeinmethyljodids und Chlorids beim Erhitzen doch die Annahme am Platze sein, dass die Spaltung im

Wesentlichen nach der Gleichung: $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot CH_3OH = C_8H_{10}N_4O_3 + CH_3(OH)$ verlaufen ist. Die Bildung von Methylamin und Cholestrophan dürfte nur auf secundäre, tiefergreifende Prozesse, vielleicht auch auf eine Zersetzung von intermediär gebildetem Methylcoffein zurückzuführen sein.

Proskauer.

Ueber das Vorkommen der Angelicasäure in der Sumbulwurzel von Ernst Schmidt (*Arch. Pharm.* [3] 24, 528—531). Entgegen der Angabe einiger Lehr- und Handbücher (z. B. Gorup-Besanez, Husemann-Hilger, Schmidt) fand Verfasser in Gemeinschaft mit O. Sasse, dass die Angelicasäure nicht präexistirend in der Sumbulwurzel enthalten ist, sondern nur als Spaltungsproduct einer anderen, vorläufig noch nicht näher charakterisirten Verbindung auftritt. Letztere kann man der Sumbulwurzel mittelst Petroleumäther in unreinem Zustande entziehen. Da Angelicasäure und Methylerotonsäure in etwa gleichen Mengen bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf die Bestandtheile der Sumbulwurzel gebildet werden, so hat es den Anschein, als ob diese beiden Isomeren gleichzeitig entstehen, wobei nicht ausser Acht zu lassen ist, dass die Angelicasäure bei längerem Sieden (185°) allmählich in Methylerotonsäure übergeführt wird. Bei den eingehaltenen Versuchscanteln kann jedoch eine derartige Umwandlung nur in sehr beschränktem Umfange stattgefunden haben, so dass ein gleichzeitiges Auftreten beider Säuren wohl mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist. Es erinnert das Verhalten des Sumbulbalsams an das des Laserpitins, welches Kütz (*diese Berichte XVI*, 1385) beschrieben hat.

Proskauer.

Ueber Chelidoninsäure, eine Säure aus dem Kraute von Chelidonium majus von Ernst Schmidt (*Arch. Pharm.* [3] 24, 531—534). Die Existenz der von C. Zwenger (*Lieb. Ann.* CXIV, 360) aus dem Chelidonium majus isolirten Chelidoninsäure ist von vielen Seiten angezweifelt worden, ja sogar ihre Identität mit Bernsteinsäure vermuthet worden. Die vom Verfasser mit den Originalpräparaten Zwenger's angestellten Versuche ergaben, dass wohl an einer Identität der Chelidoninsäure und Aethylenbernsteinsäure nicht mehr zu zweifeln ist.

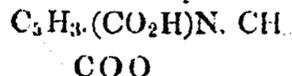
Proskauer.

Ueber das Vorkommen von Vanillin in der Asa foetida von Ernst Schmidt (*Arch. Pharm.* [3] 24, 534—535). Zur Darstellung des Vanillins aus Asa foetida, wurde das letztere wiederholt mit Aether extrahirt, die Auszüge mit Natriumbisulfidlösung ausgeschüttelt, die hierdurch erzielten Lösungen mit Schwefelsäure übersättigt und hierauf, nach dem Verjagen der schwefligen Säure von Neuem mit Aether extrahirt. Zur Reinigung des nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibenden Rohvanillins wurde letzteres nochmals

obigem Verfahren unterworfen. Die Ausbeute an Vanillin aus der *Asa foetida* ist nur eine sehr geringe.

Proskauer.

Untersuchungen über Pyridincarbonsäuren von Wilhelm Roser (*Ann.* 234, 116—126). Verfasser hat die Einwirkung von Jodmethyl auf Pyridincarbonsäuren studirt. Er erhielt dabei aus Nicotinsäure das entsprechende Methylammoniumjodid; die nämliche Verbindung entstand (neben Kohlensäure) bei Behandlung von Chinolinsäure mit Jodmethyl. Pyridintricarbonsäure und ebenso Cinchomeronsäure wurden durch Digestion mit Jodmethyl unter Kohlensäureabspaltung in Apophyllensäure



(v. Gerichten, *diese Berichte* XIV, 2833) übergeführt deren Platinsalz $(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO}_4 \cdot \text{HCl})_2 \text{HCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ gelbe, bei 235° unter Zersetzung schmelzende Krystalle bildet. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung von Pyridintricarbonsäure fällt das Chlorhydrat der Säure $\text{C}_5\text{H}_2\text{N}(\text{CO}_2\text{H})_3 \cdot \text{HCl}$ als glanzloses, im Exsiccator beständiges Pulver aus, welches mit Ramsay und Dobbie's vermeintlichem Aethyläther der Säure identisch sein dürfte.

Gabriel.

Berichtigung von Hugo Weil (*Ann.* 234, 127—128). Die Amidotrimethylbutyllactinsäure des Verfassers (*diese Berichte* XIX, Ref. 300) ist bereits von Heintz als Amidotrimethyloxybuttersäure beschrieben.

Gabriel.

Zur Kenntniss der Pikolinsäure und Nicotinsäure von E. Seyfferth (*Journ. pr. Chem.* 34, 241—263). Bei dreitägigem Erhitzen von Pikolinsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 250 — 270° entsteht Ammoniak, α -Pikolin und eine mit Wasser nicht flüchtige Base, deren Platinsalz Zusammensetzung und Eigenschaften des Piperidinplatinchlorids besitzt. Zink und Essigsäure reduciren die Pikolinsäure ziemlich vollständig zu *d*-Pikolin. Durch vierstündiges Erhitzen von Pikolinsäure mit 5 Mol. Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid im Rohr auf 250 — 270° entstehen gechlorte Pikoline, welche beim Kochen mit conc. Schwefelsäure in gechlorte Pikolinsäuren übergehen. Die durch häufiges Umkrystallisiren der Kalksalze des in Chloroform löslichen Theils des Gemisches isolirte Monochlorpikolinsäure ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heissem, in Alkohol, Chloroform, auch in Aether. Sie schmilzt bei 180° unter Zersetzung. Das in kaltem Wasser schwer lösliche Kalksalz krystallisirt mit 1 Mol. aq. in Prismen. Die in Chloroform unlösliche Monochloroxypikolinsäure löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem, in Alkohol und Eisessig, nicht in Aether; sublimirt bei 315° unter theilweiser Zersetzung. Beide Säuren sind mit den von Ost (*Diese Berichte* XVI, 1373) beschriebenen Säuren nur

isomer. Die neue Chlorpikolinsäure liefert bei der Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor Pikolinsäure und α -Pikolin. — Aus der Nikotinsäure wurden auf dem ganz analogen Wege erhalten: den schwefelsauren Mutterlaugen durch Aether extrahirbare, in Chloroform lösliche Dichlornikotinsäure; aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser abgeschiedenes, in Chloroform lösliches Trichlorpyridin(?), Schmp. 64—65°, leicht flüchtig; durch Wasser abgeschiedene, in Chloroform unlösliche Monochloroxynikotinsäure, Schmp. 302°.

Gabriel

Untersuchungen über die Zusammensetzung des Wollschweisses von A. Buisine (*Compt. rend.* 134, 66—68). Der Wollschweiss setzt sich aus Fett- und Schweisssecreten zusammen. Die Schweisssecrete werden durch Waschen der Wolle mit Wasser entfernt. In diesem Waschwasser finden sich nach dem Verfasser folgende Stoffe: freie Kohlensäure, Ammonium- und Kaliumcarbonat, Essig-, Propion-, Butter-, Baldrian-, Capron-, Oenanth-, Caprin-, Oel-, Stearinsäure und die Säuren des Wachses (Cerotinsäure) insgesamt an Kali gebunden. Ferner findet sich als Emulsion: Phenol (als Phenolschwefelsäure), Fleischmilchsäure, Benzoe-, Oxal-, Bernstein-, Harnsäure, Glycocoll, Leucin, Tyrosin und ähnliche Farbstoffe wie im Urin. Die genannten Stoffe sind in beträchtlichen Mengen vorhanden: der Wollschweiss einer australischen Wolle enthielt z. B. auf 100 Theile Rückstand 7.1 Theile Essigsäure, 4 Theile Propionsäure, 2.6 Theile Benzoesäure, 2.5 Theile Milchsäure und 1 Theil Caprinsäure.

Gabriel.

Zusammensetzung der löslichen Theile des Wollschweisses von E. Maumené (*Compt. rend.* 103, 350—352). Verfasser bestätigt die Angaben Buisine's (siehe vorang. Ref.) und hat ausserdem aus den Producten der trockenen Destillation der wasserlöslichen Antheile des Wollfettes (welche er als »suintate de potasse« schweiss-saures Kali bezeichnet) Aethyläther (éther diéniqne) und Aethylalkohol (alcool diéniqne) isolirt.

Gabriel.

Untersuchungen über die Entwicklung der Zuckerrübe von Aimé Girard (*Compt. rend.* 102, 1489—1492 [Untersuchung der Rübe], 102, 1565—1567 [Untersuchung der Pfahlwurzel und Nebenwurzeln] 103, 72—74 [Untersuchung der Blätter] 103, 159—162 [Gesamtergebniss] vergl. *diese Berichte* XIX, Ref. 494¹). Autor fasst die erhaltenen Resultate etwa wie folgt zusammen. Schon in den ersten Monaten ihrer Entwicklung zeigt die Rübenpflanze

¹) Lies dort »Blattnerven, Rübe und Pfahlwurzel« statt Stiele, Stämme und Rübe.

ihren künftigen Charakter: kaum 1 g schwer, enthält sie schon 1.5 pCt. Zucker; doch bildet sie zunächst hauptsächlich Blätter und Wurzelchen aus. Bald und zwar von Mitte Juli nimmt ihre Entwicklung jedoch einen ganz anderen Gang: täglich bereiten die Blattgewebe unter dem Einfluss des Sonnenlichtes neue Mengen Saccharose, täglich fließt durch die Blattnerve ca. 1 g Saccharose der Rübe zu, während andererseits durch die Würzelchen Wasser und ca. 0.15—0.2 mineralischer Stoffe der Rübe und den Blättern zugeführt werden. Der wichtigste Theil der Pflanze ist die Rübe, welche schliesslich $\frac{2}{3}$ der ganzen Pflanze ausmacht, im ersten Jahre gleichmässig wächst, während dieser Zeit ein augenscheinlich gleich zusammengesetztes Zellgewebe aufweist und sich regelmässig mit Zucker füllt; die beiden letzteren Stoffe ersetzen sich gegenseitig und repräsentiren — wenigstens bei der untersuchten Sorte — 94 pCt. des Rübengewichts. Gabriel.

Analytische Chemie.

Ueber die Anwendung der Oxalsäure zur Trennung verschiedener Metalle von anderen bei qualitativen und quantitativen Analysen von C. Luckow (*Chem. Zeitg.* 50, 763; 52, 793). Die Chloride des Chroms, Aluminiums, des Zinns und des Eisens sowohl wie auch Antimon- und Arsenpentachlorid werden durch Oxalsäure nicht gefällt, während bei Zusatz dieser Säure zu den Lösungen des Zinnoxiduls, Antimonoxyds, des Eisenoxyduls, Kupfers, Quecksilbers, Wismuths, Bleies, Silbers, des Zinks, Nickels, Cobalts, des Baryums, Strontiums, Magnesiums oxalsaure Salze abgeschieden werden. Der Verfasser giebt an, wie man dieses verschiedene Verhalten zur qualitativen und quantitativen Trennung benutzen kann. Freund.

Bestimmungen und Trennungen auf elektrolytischem Wege von Edgar F. Smith und E. B. Knerr. (*Americ. Chem. Journ.* 8, 206 bis 211). Wismuthsulfat kann aus einer Lösung, welche freie Schwefelsäure enthält, durch Ströme welche 1 ccm bis 4.6 ccm Knallgas in der Minute entwickeln, metallisch ausgefällt werden. Unter denselben Umständen kann es von Thonerde, Chromoxyd, Eisen, Nickel, Cobalt, Cadmium, Uran, Zink und Mangan getrennt werden. — Aus einer Lösung von Mercuronitrat wird durch einen Strom, welcher in der Minute 4 ccm Knallgas entwickelt, das Quecksilber vollständig als compact, glänzender Ueberzug abgeschieden. Cadmium kann aus zink-

haltigen Lösungen, welche einen Ueberschuss von weinsaurem Natrium und freier Weinsäure enthalten, durch einen Strom welcher in der Minute 0.5ccm Knallgas liefert, vollständig und zinkfrei niedergeschlagen werden.

Sch-rtel.

Ueber die Entdeckung von Calcium in der Gegenwart von Strontium von C. H. Bloxam (*Chem. News* 54, 16). Wenn eine Auflösung von schwefelsaurem Kalk mit Ammoniak und etwas Arsensäure versetzt wird, so entsteht beim Reiben mit dem Glasstab ein schön krystallisirter Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4 \cdot 7\text{aq.}$, welcher beinahe ebenso unlöslich ist, wie das Calciumoxalat. Strontium giebt diese Reaction nicht, und man kann daher geringe Menge von Kalk in der Lösung eines Strontiumsalzes nachweisen, indem man dieselbe mit Schwefelsäure fällt und das Filtrat in der angegebenen Weise behandelt.

Freund.

Volumetrische Bestimmung des Schwefels in dem durch Salz- oder Schwefelsäure zerlegbaren Sulfiden von Fr. Weil (*Compt. rend.* 102, 1487—1489). Das betreffende Sulfid wird (zweckmässig unter Zusatz von etwas Zink) mit Salzsäure zerlegt, und der entstehende Schwefelwasserstoff in eine titrirte ammoniakalische Kupferlösung oder in Fehling'sche Lösung geleitet. Darnach filtrirt man vom Schwefelkupfer ab und bestimmt im Filtrat nach dem Ansäuern das in Lösung gebliebene Kupfer mittelst Zinnchlorür, die Differenz zwischen dem ursprünglich und dem schliesslich vorhandenen Kupfer dient zur Berechnung des Schwefelwasserstoffs resp. des Schwefels.

Gabriel.

Scheidung von Antimon und Zinn von Ad. Carnot (*Compt. rend.* 103, 258—261; vergl. diese Berichte XIX, Ref. 266). Die salzsaure Lösung des Zinns und Antimons wird, je nachdem sie mehr oder weniger sauer ist mit Ammoniak resp. Salmiak versetzt, dann mit 2 g Oxalsäure (in Lösung) vermischt mit Ammoniak unvollständig neutralisirt, auf 250—300^occm verdünnt und dazu Hyposulfidlösung, welche mindestens 10 Theile krystallisirtes Salz auf 1 Theil vorhandenes Zinn enthält, gefügt; die Lösung wird beim Erwärmen trübe und gelb, dann roth. Dann wird mit 1—2ccm verdünnter Salzsäure versetzt und einige Minuten gekocht, worauf sich der rothe Niederschlag klar absetzt. Bleibt die Flüssigkeit, wenn man sie mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und kocht, klar, oder entsteht eine gelbe bis röthliche Färbung, so ist die Fällung unvollständig, vollständig dagegen, wenn eine rein weisse, milchige Trübung eintritt. Die Fällung besteht aus Schwefel und Antimonoxysulfid $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$. stellt nach dem Trocknen und Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff eine schön rothe Substanz dar und wird durch Glühen im Kohlensäurestrom in Antimontrisulfid verwandelt. Aus dem Filtrat wird das Zinn als Sulfid gefällt.

Gabriel.

[51*]

Ueber die Trennung von Arsen, Antimon und Zinn von Ad. Carnot (*Compt. rend.* 103, 343—343; vergl. das vorangehende Referat). Die salzsaure Lösung des Arsens und Antimons wird mit Oxalsäure (oder, wenn kein Zinn vorhanden; mit Weinsäure) und Wasser, darnach Hyposulfid in einer dem Antimon entsprechenden Menge, ferner mit schwefliger Säure oder Alkalibisulfid versetzt und gekocht. Wenn die Lösung klar geworden ist und mit Salzsäure oder Hyposulfid nur noch eine weissliche Trübung giebt, so enthält die Fällung alles Antimonoxychlorid und das Filtrat (A) die Arsenigsäure; letztere wird nach Austreibung der Schwefligsäure mittelst Schwefelwasserstoffs gefällt. Ist in (A) neben Zinn wenig Arsen enthalten, so kann man letzteres ausfällen; indem man durch die siedende Flüssigkeit einige Augenblicke Schwefelwasserstoff leitet; die Fällung wird durch Erhitzen mit Salzsäure von Spuren Schwefelzinn befreit.

Gabriel.

Acidimetrische Bestimmung der Schwefligsäure von Ch. Blarez (*Compt. rend.* 103, 69—71). Wenn man Schwefligsäure mit Natron oder Kalk oder Baryt oder Ammoniak titirt, so zeigt sie bei Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator eine doppelt so grosse Basicität als bei Benutzung von Cochenille, Helianthin und Sulfofuchsin. Letzteres zeigt die partielle Neutralität erst an, wenn die zur Neutralisation der ersten Hälfte der Säure nöthige Menge überschritten ist. Baryt, Ammoniak, Lakmus und Blau Poirrier (C+B) sind zur Titration nicht brauchbar. — Schwefligsäure lässt sich durch subsequente Titration mit Phenolphthaleïn und Helianthin (oder Cochenille) auch bei Anwesenheit anderer Säuren titriren, wenn letztere genau mit Cochenille oder Helianthin titirt werden können. Von den Salzen der Schwefligsäure sind die sauren neutral gegen Cochenille und Helianthin und sauer gegen Phenolphthaleïn (mit diesem titrirbar); die neutralen verhalten sich alkalisch gegen Cochenille und Helianthin und sind unter Anwendung dieser Indicatoren titrirbar; man kann also, die Zusammensetzung von Sulfiten, welche auf 1 Molekül SO_2 mehr als 1 und weniger als 2 Aeq. Alkali enthalten, durch 2 Titrationen ermitteln.

Gabriel.

Ueber die Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalts organischer Substanzen durch eine und dieselbe Verbrennung von Paul Jannasch und Victor Meyer (*Ann.* 233, 375—384. Vorläuf. Mitth. in *diesen Berichten* XIX, Ref. 949). Die Verbrennung wird mit Kupferoxyd und Kupferspiralen im Bajonettrohr, welches vorn wie üblich mit Chlorealciumrohr und Kaliapparat und ferner mit einem zum Sammeln des Stickstoffs dienenden Gefäss in Verbindung steht, in einer Atmosphäre von reinem Sauerstoff ausgeführt, welcher vor Beginn der Operation die Luft aus dem Apparat verdrängt hat. Das während der Verbrennung aus dem

Kaliapparat entweichende Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff fängt man über Chromchlorürlösung auf, welche den Sauerstoff verschluckt. Ein regelmässiger, langdauernder Sauerstoffstrom wird im Rohr durch Glühen einer Mischung von Kaliumbichromat und -permanganat (110:100 g; vor der Benutzung 2 Stunden bei 130—140° getrocknet) erzeugt. Um die bei der Verbrennung besonders von Nitrokörpern auftretenden Stickoxyde zu reduciren, wird in sehr verdünntem Sauerstoff verbrannt und zwar derart, dass man den Stickstoffsammler tief stellt, durch ein ca. 90 cm langes Rohr mit dem Kaliapparat verbindet, und die vorderste Kupfer- und Kupferoxydschicht glüht, wodurch in Folge Austreibung und Absorption von Sauerstoff ein gasverdünnter Raum entsteht. Die Chromchlorürlösung (durch Auflösen des käuflichen essigsäuren Chromoxyduls in Salzsäure darstellbar (selbiges muss vor Benutzung ausgekocht werden) soll kleine Mengen ungelösten Acetats enthalten, da sie durch freie Salzsäure allmählich Wasserstoff entwickelt. In das 1.2 m lange Verbrennungsrohr werden eingeführt zunächst ein Asbestpfropf, dann eine 20 cm lange Schicht Kaliumbichromat - permanganat, 4 cm Asbest, 10 cm Kupferspirale, 12 cm Kupferoxyd, nunmehr die Substanz im Schiffchen (eventuell mit Kupferoxyd oder Bleichromat), dann 22 cm Kupferoxyd, 2 Kupferspiralen à 10 cm, endlich ein Asbestpfropf. Die Kalilauge ist 1:1. Als Stickstoffsammler dient ein starker Rundkolben (400 cc), dessen Hals 30 cm lang und 1.6 cm weit ist, damit man die Chromlösung umschütteln kann: denn nur dann wird der Sauerstoff rasch absorbiert. Der Kolben ist mit ca. 200 cm Quecksilber, der ausgekochten, erkalteten Chromacetatpaste und 60 cc verdünnter Salzsäure gefüllt; der Stickstoff wird später in ein Messrohr übergeführt. Vor Beginn der Analyse wird der Apparat aus einem Gasometer durch das Bajonnet mit Sauerstoff gefüllt, dann letzteres abgeschmolzen und nunmehr aus einem Theil des Sauerstoffentwickelers ganz reiner Sauerstoff 10—12 Minuten lang entwickelt. Darnach stellt man die Verbindung des Verbrennungsapparat mit dem Chromchlorür, alsdann den gasverdünnten Raum (siehe oben) her, verbrennt nun wie üblich die Substanz, entwickelt, wenn Gas nicht mehr entweicht, wieder Sauerstoff, löscht bald darnach die Flammen unter der ersten und letzten Kupferspirale, lässt aber die mittlere so lange glühen, bis alles durch die Verbindung reducirte Oxyd wieder oxydirt ist, lässt den Sauerstoff erst langsam, dann (7—8 Minuten) schneller durchströmen und glüht schliesslich, nachdem man den Stickstoffsammler ausgeschaltet, die Chromat-manganat-Schicht bei starker Hitze im Rest des Sauerstoffs und endlich im Luftstrom aus. — Folgen gut stimmende Beleganalysen.

Gabriel.

Ueber die Bestimmung der absoluten Acidität der Flüssigkeiten im Organismus und über einige Erscheinungen, welche

die Sättigung der Phosphorsäure betreffen von Ch. Blarez (*Compt. rend.* 103, 264—267). Wenn man verdünnte Phosphorsäure mit überschüssigem Kalkwasser versetzt, so verbindet sie sich mit mehr als 3 Aeq. Calcium und zwar besitzt die Fällung, wenn mindestens 5 Aeq. Base auf 1 Molekül Säure angewandt werden, nahezu die Formel $P_2O_5 \cdot 3.6CaO$. Letztere Verbindung verliert beim Waschen mit Wasser Kalk und besitzt dann annähernd die Zusammensetzung $P_2O_5 \cdot 3.3CaO$. Die nämlichen Salze entstehen, wenn man die Phosphorsäure erst mit Alkali übersättigt und dann mit Chlorcalcium versetzt. Aehnlich dem Kalk wirkt Strontian. Die mit Baryt respective Baryumchlorid erzielbare Verbindung ist $P_2O_5 \cdot 3.45BaO$, nach dem Auswaschen: $P_2O_5 \cdot 3.2BaO$. — Verfasser schliesst hieraus, dass die absolute Basicität der Phosphorsäure und ebenso die der thierischen Flüssigkeiten, welche diese Säure oder ihre Salze enthalten, nicht bestimmbar ist.

Gabriel.

Urethan vom Gesichtspunkt der chemischen Analyse von Georges Jacquemin (*Comp. rend.* 103, 205—207). Zur Erkennung resp. Bestimmung des Urethans, welches in jüngster Zeit physiologisch wichtig geworden ist, kann folgende Reaction dienen. Urethanlösung, mit Quecksilberchlorid und dann mit Kali versetzt, giebt eine starke weisse Fällung, welche sich in überschüssiger, warmer Urethanlösung löst, beim Erkalten wieder ausfällt, mit überschüssigem Kali in Quecksilberoxyd übergeht und sich in Alkohol und Aether nicht löst. Setzt man zur Urethanlösung zuerst Kali, dann Sublimat (nicht im Ueberschuss), so entsteht eine gelbe Fällung, welche beim Schütteln in obige weisse Fällung übergeht. Urethanlösungen von 1.5 pro Mille werden durch Sublimat noch gefällt; Lösungen von 0.00005 g pro 1 ccn geben tropfenweis mit Sublimat und dann mit Kali versetzt eine gelbe Fällung, welche sich, so lange Urethan vorhanden, beim Schütteln wieder löst. — Bestimmung des Urethans: eine Lösung von 0.1 g in 10ccn Wasser (mit überschüssigem Kali versetzt) wird durch 10ccn einer Lösung gefällt, welche 30.44 g Sublimat pro 1 L enthält; die Endreaction besteht in einer bleibenden Fällung von Quecksilberoxyd. — Wie Sublimat wirkt auch Quecksilbernitrat und -acetat auf Urethan ein. — Will man mittelst obiger Methode Urethan im Harn bestimmen, so extrahirt man es zuvor durch mindestens 300maliges Ausschütteln mit Aether; der im Harn selber auf Zusatz von Sublimat entstehende Niederschlag schwärzt sich nämlich beim Kochen.

Gabriel.

Noch einmal über die Kohlenstoffbestimmung im Eisen von V. Eggertz (*Berg- und Hüttenm.-Ztg.* 27, 276; 28, 289; 29, 303). Der Verfasser hat in früheren Arbeiten 2 Methoden zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen angegeben, eine kolorimetrische und eine

gewichtsanalytische — die sogenannte Jodmethode. Er bespricht dieselben nochmals eingehend in Bezug auf einige andere Methoden, welche neuerdings in Vorschlag gebracht worden sind. Freund

Methode zur Bestimmung geringer Silbermengen in Schwefelkiesabbränden, beziehungsweise deren Rohkiese von E. Thilo (*Chem. Ztg.* 54, 822; 70, 1066). Der Silbergehalt der Schwefelkiese beträgt etwa 20—60 g pro Tonne, also 0.002—0.006 pCt.; in den Abbränden ist er etwas grösser, etwa 0.003—0.008 pCt. Man muss also, um wenigstens 1 Centigramm Silber zur Auswage bringen zu können, 300—500 g des zu untersuchenden Materials einwiegen. Da sich bei Anwendung solcher Mengen die üblichen Methoden als unzureichend erwiesen, verfährt der Verfasser folgendermaassen: das Abbrandpulver wird etwa 24 Stunden mit Bromwasser, welches freies Brom enthält, digerirt, und das überschüssige Halogen hierauf mit Ammoniak entfernt. Nach Zusatz von Salmiak und Wasser wird zum Sieden erhitzt, filtrirt, und aus dem Filtrat mittelst Zink silberhaltiges Cementkupfer abgeschieden. Letzteres wird in Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure das Silber gefällt. Sollen Kiese nach dieser Methode untersucht werden, so müssen dieselben zuvor in einer Muffel abgeröstet werden. Freund.

Ein neuer Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft von Thomas C. van Nüys (*Americ. Chem. Journ.* 8, 190—196). Dieser Apparat, durch welchen besonders der Zutritt der äusseren Luft zum Baryumhydrat während der Operation ausgeschlossen werden soll, ist nur mit Hülfe einer Zeichnung verständlich. Schertel.

Analyse von Kumys von H. W. Wiley (*Americ. Chem. Journ.* 8, 200—207). Analysen von 8 Proben Kumys aus Kuhmilch ergaben als mittleres Resultat: Kohlensäure 0.83 pCt., Säure als Milchsäure berechnet: 0.47 pCt., Alkohol 0.76 pCt., Eiweissstoffe 2.56 pCt., Fett 2.08 pCt., Milchzucker 4.38 pCt., Wasser 89.32 pCt. Schertel.

Ammoniak in dem Erdboden von Berthelot und André (*Compt. rend.* 102, 1428—1430). Fortsetzung der Controverse mit Schlösing (*diese Berichte* XIX, Ref. 335 und später). Gabriel.

Ueber die Austreibung der Ammoniaks durch andere Basen und über seine Bestimmung von Berthelot und André (*Compt. rend.* 102, 184—188). Im Anschluss an frühere Untersuchungen (s. d. vorangeh. Ref.) haben die Verfasser geprüft, in welchem Grade das Ammoniak aus einfachen und Doppelsalzen in der Hitze oder Kälte durch Alkalien, alkalische Erden und Magnesia ausgetrieben werden kann. Aus den mitgetheilten Versuchen ergibt sich Folgendes. Aus Doppelsalzen wird das Ammoniak langsam und schwierig, durch Magnesia und zuweilen auch durch Kalk in der Kälte sowie selbst nach mehrstündigem Kochen nicht völlig ausgetrieben. Werden die

Salze erst mit Magnesia behandelt und dann 1 Stunde lang mit verdünnter Natronlauge gekocht, so halten sie beträchtliche Mengen Ammoniak zurück, welches sie erst durch Glühen mit Natronkalk abgeben. Durch Kalk wird selbst bei 100° das Ammoniak aus Ammoniummagnesiumphosphat nur partiell ausgetrieben: dasselbe Salz sowie die Doppelsalze von Salmiak und Magnesium- oder Zinkchlorid werden durch Kalk in der Kälte nur unendlich langsam zersetzt. Natron allein ist durchaus wirksam bei 100° in Gegenwart von Magnesiumsalzen und wirkt dann allerdings langsamer, als wenn nur Salmiak vorliegt; durch kalte verdünnte Natronlauge werden die Doppelsalze und Ammoniummagnesiumphosphat stetig, aber zuweilen äusserst langsam zerlegt. Natron mit Magnesia gemischt, wirkt nahezu wie reines Natron.

Gabriel.

Ueber die Bestimmung des Ammoniaks von Th. Schlösing (*Compt. rend.* 103, 227—230). Veranlasst durch die im vorangehenden referirte Mittheilung hat Verfasser Versuche angestellt und gefunden, dass man durch Kochen mit Magnesia (40 bis 45 Minuten) (auch Calciumcarbonat) das Ammoniak aus Salmiak vollständig austreiben kann; die Austreibung wird durch gleichzeitige Anwesenheit von Chlorcalcium und noch mehr durch viel Chlormagnesium verlangsamt. Gelöstes, nicht festes Ammoniummagnesiumphosphat giebt beim Kochen mit Kalk sein Ammoniak völlig ab; ebenso wie Kalk wirkt Magnesia. In einer weiteren Mittheilung (S. 301—303) zeigt Verfasser, dass man aus Ammoniummagnesiumsulfat und -chlorid, Ammoniumzinksulfat und -chlorid und Ammoniumkupfersulfat alles Ammoniak durch $\frac{3}{4}$ stündiges Kochen sowohl mit Kali (unter Zusatz von der zur Bindung des Zinks resp. Kupfers nöthigen Menge Schwefelnatrium) wie mit Magnesia austreiben kann.

Gabriel.

Ueber die Austreibung des Ammoniaks durch andere Basen und über seine Bestimmung in den Erden von Berthelot und André (*Compt. rend.* 103, 299—301). An Schlösing's Mittheilung (ebend. 227 f.; vergl. vorangegang. Referat) anküpfend, bemerken Verfasser, dass auch sie nur von einem verlangsamen Einfluss gewisser Doppelsalze bei Austreibung des Ammoniaks durch Natron und Kalk gesprochen und behauptet haben, dass das Ammoniak (aus einfachen und Doppelsalzen sowie aus Ammoniummagnesiumphosphat) durch Magnesia unvollständig ausgetrieben wird unter den nämlichen Bedingungen, unter welchen Kalk und Soda völlige Austreibung bewirken.

Gabriel.

Zur Analyse der Sprengstoffe von G. Lunge (*Chem. Ind.* 1876, 273). Nach kurzer Kritik der Nitrometer von Hempel, Hampe und Lubarsch beschreibt der Verfasser eine Abänderung seines Nitrometers, durch welche demselben die Vorzüge des Hempel'schen Apparates (Analyse von Guhrdynamit und Pyroxilin) gegeben werden,

ohne die Leichtigkeit und Einfachheit der Operation zu beeinträchtigen. Sie besteht darin, dass auf den Becher des Nitrometers ein Kautschukpfropf mit kleinem Schwannenthalstrichter aufgesetzt wird, nachdem die Substanz in den Becher eingebracht ist. Man giesst dann concentrirte Schwefelsäure ein, wartet bis die Substanz gelöst resp. zergangen ist, saugt dann die Flüssigkeit wie gewöhnlich in das Messrohr u. s. f. Verlust von salpetrigen Dämpfen kann nicht eintreten, weil diese von der den Trichter absperrenden Säure zurückgehalten wird, welche dann natürlich nachgesaugt wird.

Will.

Neue Gerbstoffbestimmungsmethode von Hermann Dieudonné (*Chem. Ztg.* 70, 1076.) Der Verfasser empfiehlt durch Bestimmung des spec. Gewichts der Gerbstofflösung vor und nach dem Behandeln mit Hautpulver den Gehalt derselben zu ermitteln. Da man diese Bestimmung jedoch weder mit den gewöhnlichen Ariometern noch mit dem Decimalariometer ausführen kann, so hat der Verfasser einen Apparat anfertigen lassen, der nur einen einzigen Grad Baumé zeigt, getheilt in Centigrade. Es wird weiter beschrieben, wie man bei dem Verfahren zu operiren hat, und auch eine Tabelle angegeben, welche die Gradation bei 22° Celsius von 0.1—10 g Tannin, in $\frac{1}{2}$ L Wasser gelöst, anzeigt.

Freund.

Ueber die quantitative Bestimmung der Carbonsäure als Tribromphenol von H. Beckurts (*Arch. Pharm.* (3) 24, 562—572). Viele Phenolbestimmungen thaten dar, dass die Bildung von Tribromphenolbrom ($C_6H_2Br_3OBr$) neben dem Verdunsten von Brom die Ursache sei, weshalb oft der Gehalt an Phenol bei der Bestimmung desselben als Tribromphenol zu hoch gefunden wird. Während zur Bildung von Tribromphenol auf 1 Molekül Phenol 6 Atome Brom gebraucht werden, sind zur Bildung von Tribromphenolbrom auf 1 Mol. Phenol 8 Atome Brom nothwendig (vergl. auch Benedikt, *Ann.* 199, 127; K. Seubert, *diese Berichte* XIV, 1581). Eine Reihe von Versuchen gab über die Ursache Auskunft, warum bei Einwirkung von Phenollösungen auf überschüssig vorhandenes Brom bei Befolgung der Vorschrift der Pharmakopoe wenigstens annähernd richtige Resultate erhalten wurden. Die vorhandene Säure hält die Bildung von grösseren Mengen Tribromphenolbroms zurück, vermag aber vollständig deren Entstehung nicht auszuschliessen. Das Vorhandensein von Tribromphenolbrom in dem Niederschlage giebt sich zu erkennen durch die blaue Färbung, welche derselbe Jodzinkstärkepapier ertheilt. Reines Tribromphenol färbt Jodzinkstärkepapier nicht. Aus diesem Grunde und in Folge der Flüchtigkeit von Brom muss man auf genaue Resultate verzichten; völlig unbrauchbar ist aber die Methode, sobald man an Stelle der von Seubert l. c. vorgeschriebenen Bromlösung, Bromwasser ohne Säure verwendet. Die genauen Resultate, welche bei Befolgung der

Methode Koppeschaar's erhalten werden, sind dadurch begründet, dass durch den Zusatz von Jodkalium sich zwei Atome Jod ausscheiden ($C_6H_2Br_3OBr + 2KJ = KBr + C_6H_2Br_3OK + J_2$), welche zwei Atomen Brom äquivalent sind. Diese werden durch Natriumthiosulfat zurückgemessen, so dass überhaupt nur 6, nicht 8 Atome Brom auf 1 Molekül Phenol gebraucht sind. Der Zusatz des Jodkaliums hat hier also eine weit umfangreichere Bedeutung, als ihr Koppeschaar u. A. vindiciren, welche durch dasselbe nur das weniger leicht erkennbare Brom durch Jod, welches gegen Stärke so empfindlich ist, substituiren wollten. Zweckmässig kehrt man daher zu dem ursprünglich von Koppeschaar angegebenen Verfahren unter Benutzung der von Seubert (l. c.) angegebenen Normallösungen zurück: 25—35 ccm der Phenollösung (1:1000), je 50 ccm der volumetrischen Kaliumbromid- (5.939 g KBr i. l.) und Kaliumbromatlösung (1.6666 KBrO₃ i. l.) und 5 ccm conc. Schwefelsäure werden im Stöpselglase kräftig geschüttelt. Nach 10—15 Minuten fügt man 10 ccm Jodkaliumlösung (125 g Jodkalium i. l.) hinzu und titrirt nach einigen Minuten das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ norm-Natriumthiosulfatlösung zurück. Die Berechnung ist einfach: Aus 50 ccm der Bromat- und Bromidlösung wurden durch Schwefelsäure 0.2392 g Brom frei gemacht, welche 0.0469 Phenol als Tribromphenol binden; 1 ccm der $\frac{1}{10}$ norm-Thiosulfatlösung ist = 0.008 Brom, welche 0.00156 Phenol zu Tribromphenol verwandeln. Subtrahirt man für jeden Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ norm-Thiosulfatlösung, welche zur Bindung des durch Brom frei gemachten Jods gebraucht wird. 0.00156 von 0.0469, so erhält man die Menge Phenol, welche in den angewandten Cubikcentimetern Phenollösung gewesen ist. — Die von E. Waller (*Ch. News* 43, 152 und Paul Degener, *Journ. pr. Chem.* 17, 390, diese *Berichte* XI, 1687) vorgeschlagenen Phenolbestimmungen kann Verfasser nicht empfehlen. — Die Bestimmung des Phenols als Tribromphenol ist in allen solchen Fällen möglich, wo wässrige Lösungen reiner Carbonsäure oder Gemische anderer Substanzen mit solchen vorliegen, aus denen die Carbonsäure leicht, z. B. durch Destillation oder Extraction, in reinem Zustande isolirt werden kann, nicht aber ist dieses Verfahren ausführbar, wenn es sich um Bestimmungen von Carbonsäure in solchen Gemischen handelt, welche neben der Carbonsäure andere Phenole, namentlich Kresole enthalten. Die Annahme, dass das Brom auf die Kresole in analoger Weise, wie auf Phenol einwirkt, ist eine irrige.

Proskauer.

Ueber die Bestimmung des Phenols in der rohen Carbonsäure von H. Beckurts (*Arch. Pharm.* (3) 24, 572—380). Da Kresole und auch wahrscheinlich die Xylenole ein anderes Verhalten gegen Brom zeigten, als Phenol, und aus diesem Grunde der Gehalt an Phenolen in der rohen Carbonsäure stets erheblich. (oft um 20 pCt.)

zu niedrig gefunden wird, so eignet sich die Koppeschaar'sche Methode zur Werthbestimmung der rohen Carbonsäure nicht. Es wird, um letztere auszuführen, genügen, den Gehalt an Phenolen, ohne Rücksicht auf die Art derselben, kennen zu lernen, wozu Verfasser folgende Modification des Crookes'schen Verfahrens empfiehlt: Man schüttelt ein bestimmtes Volumen der rohen Carbonsäure mit dem gleichen Volumen Petroleumäther und mit 10procentiger Natronlauge in einen graduirten Cylinder. Vom Petroleumäther werden die Kohlenwasserstoffe völlig zurückgehalten und auf diese Weise wird eine besser sichtbare und vollständige Schichtung der alkalischen Flüssigkeit von den Kohlenwasserstoffen schon innerhalb 10 Minuten erzielt. Aus dem in Natronlauge unlöslichen Antheile erfährt man nach Abzug des bekannten Volumens Petroleumäther den Gehalt der Säure an Neutralölen und harzigen Substanzen. Ein Theil der von diesen getrennten alkalischen Lösung wird ebenfalls in einem graduirten Cylinder mit roher Salzsäure übersättigt und das Volum der sich als Oel abscheidenden Phenole gemessen. Um die Abscheidung der Phenole vollständig zu machen, dampft man das Volumen derselben zuvor auf die Hälfte ein, oder setzt der Flüssigkeit, um diese zu einer gesättigten Lösung zu machen, Kochsalz zu. Eine den Wassergehalt der abgeschiedenen Phenole berücksichtigende Correction vorzunehmen, ist um so weniger erforderlich, als stets auch in der concentrirtesten Salzlösung die wasserhaltigen Phenole in gewisser Menge gelöst bleiben und zwar ungefähr so viel, als Wasser von den Phenolen aufgenommen ist. Proskauer.

Ueber die Gehaltsprüfung von Acidum carbolicum liquefactum von H. Beckurts (*Arch. Pharm.* (3) 24, 580—588). Verfasser bespricht die verschiedenen zur Prüfung der Acid. carbol. liquef. angegebenen Verfahren und kommt zu dem Resultat, dass es ausser durch die Methode Koppeschaar's auch durch die empirischen Verfahren von Schlickum (*Pharm. Ztg.* 1884 No. 46), Vulpus (*Pharm. Ztg.* 1884, 787) und Vulpus-Salzer (*Pharm. Ztg.* 1886 No. 1) möglich ist, zu ermitteln, ob die aus reinem Phenol dargestellte verflüssigte Carbonsäure den richtigen Gehalt an Carbonsäure besitzt, nicht aber dargethan werden kann, ob dieselbe aus reinem oder einem mit Kresolen verunreinigten Phenol dargestellt ist, da durch das vom Phenol verschiedene Verhalten der Kresole gegen Brom, Wasser oder Schwefelkohlenstoff, welche Flüssigkeiten bei den erwähnten Verfahren zur Anwendung gelangen, wohl grössere Mengen der Kresole, nicht aber auch kleinere Mengen derselben sich zu erkennen geben. — Da es auch an anderen Reactionen fehlt, in verflüssigter Carbonsäure Verunreinigungen durch Kresole zu erkennen, aber wohl nicht ohne Grund ein sehr grosser Werth auf Verwendung einer möglichst reinen Carbonsäure gelegt wird, so erscheint der Beschluss der Pharmakopoe-Commission des Deutschen Apotheker-Vereins

Acid. carbol. liquef. als besonderes Präparat zu streichen, durchaus gerechtfertigt.

Proskauer.

Reaction zur Unterscheidung der aus den Steinkohlen stammenden Farbstoffe von vegetabilischen von Ch. Blarez und G. Deniges (*Bull. soc. chim.* XLVI. 148—151). 10ccm eines zu untersuchenden Weines werden mit 10 Tropfen Eisessig versetzt und auf 100° erhitzt; in die warme Flüssigkeit giebt man 0.2 g pulverisiertes essigsaures Quecksilberoxyd, schüttelt, lässt unter einem Wasserstrahle rasch erkalten, und filtrirt. Alle Weine, welche nur den natürlichen Farbstoff enthalten, liefern ein schwach gelbliches Filtrat, die Theerfarbstoffe werden nicht gefällt. Ist die Menge des künstlichen Farbstoffes so gering, dass es das Filtrat nur undeutlich färbt, so lässt man das Filter abtropfen, wäscht es mit 5—6ccm Alkohol, dem man einige Tropfen Essigsäure zugesetzt hat, und giebt den Alkohol mehreremale auf das Filter zurück. Er erscheint dann mit dem Farbstoffe beladen. Man soll durch diese Methode 2 mg Fuchsin oder 0.2 mg Sulfofuchsin im Liter Wein entdecken können.

Schertel.

Anwendung der spectroscopischen Untersuchungsmethode in der Anilinfarbenindustrie von F. Schoop (*Chem. Ind.* 1886, pag. 83).

Chemische Untersuchungen der von Aetna im Mai und Juni 1886 ausgeworfenen Stoffe von L. Ricciardi (*Compt. rend.* 102. 1484—1487). Verfasser hat I. Sand aus Cibali (vom 23. Mai), II. Asche aus Cibali, III. aus Catane und IV. Lava vom neuen Krater, Monte terrore, analysirt und gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
Si O ₂	49.25	49.27	49.33	48.45
Cl	Spuren	—	—	—
P ₂ O ₅	1.22	0.92	1.07	0.88
Al ₂ O ₃	16.16	15.13	15.45	15.42
Fe O ₂	3.21	3.72	3.41	2.36
Fe O	10.32	10.28	10.12	13.10
Mn O	0.22	0.31	0.36	0.42
Cr O	0.09	0.06	0.08	0.13
Ca O	9.94	9.85	10.03	11.12
Mg O	4.96	3.81	3.56	4.87
K ₂ O	1.17	1.94	1.78	0.91
Na ₂ O	2.64	4.53	4.49	2.93
Glühverlust	1.12	0.35	0.41	0.17

Beide Stoffe enthalten viel Labradorit und Pyroxen und zwar beide zu gleichen Mengen.

Gabriel.

Bericht über Patente

von Arthur Lehmann.

Allgemeine Verfahren. H. Habisch in Veckerhagen a. d. W. Verfahren und Apparat, den beim Gefrieren einer wässrigen Flüssigkeit angefrorenen Theil aus dem Eise zu entfernen. (D. P. 36389 vom 16. September 1885, Kl. 12.) Der Apparat wird dazu benutzt, um aus Petroleum, Oel, Essig und dergl. das Wasser auszuschneiden. Die Flüssigkeit wird in senkrechte Röhren gebracht, welche durch eine Kältemischung oder dergl. von aussen gekühlt werden. Nachdem dann das Wasser in der Flüssigkeit zu Eis erstarrt ist, wird die letztere mittelst eines kalten Luftstromes nach unten gedrückt und so von dem in der Röhre bleibenden Eise geschieden. Während dieser Operation werden die Röhren weiter von aussen gekühlt. Das in den Röhren verbleibende Eis wird dann geschmolzen, indem man durch die Röhren warme Luft saugt.

Metalle. Eugene H. Cowles und Alfred H. Cowles in Cleveland (Ohio, V. St. A.). Neuerung an dem Verfahren zum Schmelzen von Erzen mittelst Elektrizität. (D. P. 36601 vom 27. Januar 1886 und D. P. 36602 vom 27. Januar 1886, Kl. 40. III. und IV. Zusatz zu D. P. 33672 vom 10. Juni 1885.¹⁾ Die zum Isoliren der zu reducirenden Massen dienende Deckschicht von feiner Staubkohle wird entweder mit fein pulverisirten, feuerbeständigen, schlecht leitenden Stoffen gemischt oder mit Lösung von Calciumhydroxyd oder gelatinösem Aluminiumhydroxyd gemischt, um das Zusammenbacken der Kohlentheile zu hindern. Andererseits werden verschiebbare Kohlen-Elektroden angewendet und zur Ableitung der Hitze ausserhalb des Ofens mit Kupferschrot umgeben.

John Gjers in Ayresome Iron Works, Middlesborough-on-Tees, England. Gaserzeuger für Bessemerapparate. (D. P. 36190 vom 12. Februar 1885, Kl. 18.) Um nach Beendigung des Bessemerns oder des Thomasirens die Masse im Converter gründlich durchzurühren und mechanisch Unreinheiten auszuschneiden,

¹⁾ Diese Berichte XVIII. Ref. S. 726.

Diese Berichte XIX. Ref. S. 322.

Diese Berichte XIX. Ref. S. 515.

werden neutrale Gase eingeblasen. Als solche dienen Generatorgase, also ein Gemisch von Kohlenoxyd und Stickstoff, welche in einem zwischen Gebläsemaschine und Converter eingeschalteten und mit Regenerator verbundenen Kohlenoxydgenerator erzeugt werden.

Em. Servais in Weilenbacher Hütte, Luxemburg, und **H. Lezius** in Breslau. Einrichtung zum Reinigen und Frischen von Gusseisen in der Giesspfanne. (D. P. 35906 vom 15. December 1885, Kl. 18.) Das Eisen wird nach dem Einlaufen in die Giesspfanne durch Hindurchleiten von Luft gereinigt und gefrischt. Zu dem Zwecke ist die Pfanne mit einem mit Luft-einleitungs- und Gasableitungsrohr versehenen Deckel verbunden.

Adolphe Fritsch in Paris. Verfahren und Einrichtung zum Schmelzen und Reduciren der Eisenerze mittelst Kohlenoxydgases. (D. P. 35903 vom 8. December 1885, Kl. 18.) Das Erz fällt in Staubform in einen senkrechten Schacht, der unten etwas horizontal abgelenkt ist und dann wieder in senkrechter Richtung zum Abstich führt. Durch mit Kohlenoxyd und stark erhitzter Luft gespeiste Brenner wird das Erz im unteren Theile des Schachtes zum Glühen gebracht und dann durch etwas unterhalb der Brenner in den Ofen eingeführtes heisses Kohlenoxydgas zu Eisen reducirt.

Metalloide. **Emil Hänisch** und **Max Schroeder** in Neumühl-Hamborn a. Rh. Verfahren und Apparat zur Abscheidung des Wasserdampfes aus seinem Gemisch mit Schwefligsäure. (D. P. 36721 vom 9. Februar 1886, Kl. 12.) Man bedient sich für das Verfahren eines mit Tellern oder Koksstücken angefüllten Thurmes, lässt das Gemisch von Schwefligsäure und Wasserdampf unten einströmen und spritzt oben in den Thurm kaltes Wasser ein. Wenn man dann die Mengen so regulirt, dass das Wasser unten siedend heiss anlangt, so wird dasselbe unten fast frei von Schwefligsäure ablaufen und oben nach einiger Zeit ein regelmässiger Strom von dampffreier, gasförmiger Schwefligsäure abgeleitet werden können.

Alkalien. **Hans Schreib** in Salzuflen, Fürstenthum Lippe-Detmold. Neuerung in der Darstellung der sogenannten Ammoniaksoda. (D. P. 36093 vom 14. Juni 1885, Kl. 75.) Wenn man die ammoniakalische Kochsalzlösung mit Kohlensäure behandelt, so werden höchstens 60 pCt. des Kochsalzes in Natriumbicarbonat umgesetzt. Das aus dem im Ueberschuss vorhandenen Ammoniak entstehende Ammoniumbicarbonat setzt sich mit dem Rest des Kochsalzes nicht um, sondern scheidet sich als solches ab. Trägt man jedoch während der Reaction noch festes Kochsalz in die Lösung ein,

so löst sich dieses in dem Maasse, wie Natriumbicarbonat ausfällt, auf und wird durch das entstehende Ammoniumbicarbonat in Natriumbicarbonat verwandelt. Es gelingt auf diese Weise, circa 80 pCt. des Kochsalzes in Natriumbicarbonat überzuführen. Zur Einführung des Kochsalzes wird neben dem Carbonisationskessel ein Behälter angeordnet, der mit Steinsalz gefüllt wird. Der Behälter communicirt oben und unten mit dem Carbonisationskessel, so dass durch Einleiten von Kohlensäure in diesen eine Circulation der Flüssigkeit durch den Behälter erfolgt. — Die vom Natriumbicarbonat getrennte Mutterlauge, welche hauptsächlich Kochsalz und Chlorammonium enthält, wird unter Umrühren und Abkühlen mit festem Kochsalz und Ammoniumcarbonat behandelt, wobei sich diese auflösen, während Salmiak ausfällt. Nach Trennung von diesem ist die Lauge wieder zu neuem Gebrauch geeignet.

Sprengstoffe. Max Freiherr von Wendland in Bernried, Starnberger See, bei München. Verfahren zur Herstellung von Patronenhülsen beziehungsweise eines Sprengstoffes aus Schiessbaumwolle. (D. P. 36718 vom 15. Januar 1886, Kl. 78.) Zu 100 Theilen Schiessbaumwolle werden 12 Theile in Wasser gelöstes chlorsaures Kali hinzugesetzt. Die Masse wird bei 62 bis 75° C. langsam getrocknet und zur Herstellung der Hülsen mit Collodium zu einer dickflüssigen Masse verarbeitet, die auf Glasplatten gegossen und geglättet wird. Man erhält so nach dem Trocknen Blätter, die von dem Glase abgehoben und dünn ausgewalzt werden. Das Kleben dieser zerschnittenen Blätter zu Hülsen geschieht durch Bestreichen der Ränder mit Collodium und Walzen der Naht. Für die Bereitung des Sprengstoffes wird die wie angegeben präparirte und getrocknete Wolle fein zerschnitten, mit 12 bis 14 pCt. Collodium (4procentig) bespritzt und getrocknet. Dieser Sprengstoff soll durch zufälligen Stoss nicht explodiren, während die Hülsen mit Vortheil die Metallhülsen ersetzen können, leichter als diese sein und zugleich selbst als Sprengstoff wirken sollen.

Organische Verbindungen (diverse). Rudolf Piper und M. M. Rotten in Berlin. Herstellung von acetonfreiem Methylalkohol aus rohem Holzgeist. (D. P. 36827 vom 22. Januar 1886, Kl. 12.) Der Holzgeist, welcher besonders durch Aceton verunreinigt ist, wird am besten zunächst durch Destillation über Kalk von den Säuren befreit und dann auf einem Columnenapparat rectificirt, so dass etwa nur noch 1 bis 2 pCt. Aceton darin sind. Dann wird er unter Erwärmen mit Chlor behandelt, indem man ihn in einem mit Rückflusskühler versehenen Gefässe zum Sieden erhitzt und trockenes Chlorgas einleitet. Dasselbe zersetzt nicht den Methylalkohol, sondern

nur das Aceton und bildet Mono- und Dichloraceton, die bei viel höherer Temperatur (119 bis 120°) als Methylalkohol sieden. Von Zeit zu Zeit wird eine Probe der Flüssigkeit destillirt und das erste Destillat nach der Jodoformprobe auf Aceton geprüft. Wenn kein Aceton mehr im Destillat nachzuweisen ist, wird mit dem Einleiten von Chlor aufgehört. Der Methylalkohol wird dann durch fractionirte Destillation abgeschieden und durch Destillation über Kalk von den letzten Chlorresten gereinigt. Man kann in dieser Weise auch rohen Holzgeist verarbeiten, muss dann aber länger Chlor einleiten.

Gustavus Michaelis und William Turner Mayer in Albany, Staat New-York, V. St. A. Neuerung bei der Darstellung von Chloroform unter gleichzeitiger Gewinnung gereinigter Acetate oder Essigsäure. (D. P. 36514 vom 14. Juli 1885, Kl. 12.) Wenn man ein rohes Acetat z. B. aus Holzgeist gewonnenen essigsauren Kalk bei 300 bis 500° C. trocken destillirt, so werden zunächst hauptsächlich die diesen verunreinigenden Ameisensäuren, propionsauren, buttersauren und dergleichen Salze zersetzt. Es wird ein Destillat erhalten, welches nur geringe Mengen von Aceton, dagegen verhältnissmässig grosse Mengen von Dimethylacetal, Methyläthylacetal, Methyl-dimethylketon (?) — $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$, Siedepunkt zwischen 75 bis 77° C. — Methyläthylketon, Diäthylketon, Metaceton nebst anderen noch höher siedenden Ketonen, wie Dumasin, enthält. Diese Körper sind hauptsächlich in dem wässrigen Theil des Destillats enthalten. Zugleich destillirt ein Oel über, in welchem auch einige der genannten Ketone gelöst sind, die sich durch nochmalige Destillation oder Auswaschen trennen lassen und mit den anderen vereinigt werden. — Die wässrige Flüssigkeit giebt beim Destilliren mit Chlorkalk und Wasser ein rohes Chloroform von 1,465 bis 1,485 specifischem Gewicht, das rectificirt wird. Die Ausbeute an Chloroform ist eine verhältnissmässig grosse, da aus den genannten Ketonen etc. bei Destillation mit Chlorkalk mehr Chloroform entsteht, als das Aceton unter gleichen Umständen giebt. — Der aus Calciumcarbonat-acetat und Kohle bestehende Destillationsrückstand giebt beim Auslaugen mit Wasser eine Lösung, die sich in bekannter Weise auf vollkommen reines Acetat oder auf Essigsäure verarbeiten lässt.

Faserstoffe. A. Bielefeld in Paris und in Firma Gebrüder Bielefeld in Karlsruhe i. B. Verfahren zur Trennung und Wiedergewinnung thierischer Fasern, welche mit Pflanzenfasern verunreinigt sind, mittelst Fluorwasserstoffsäure. (D. P. 36784 vom 26. Januar 1886, Kl. 29.) Die Fluorwasserstoffsäure greift in passender Verdünnung Wolle und Seide nicht an, verändert aber die pflanzliche Faser so, dass sie durch Schlagmaschinen

zu staubförmigem Pulver zerschlagen wird und dann leicht von den thierischen Fasern getrennt werden kann. Man lässt entweder auf die stark mit Wasser durchtränkte Waare gasförmige Fluorwasserstoffsäure wirken oder taucht sie in auf 70° C. erhitzte, wässrige Säure, schwenkt und presst dann die Stoffe aus, trocknet sie schnell und behandelt sie mit einer stark wirkenden Schlagmaschine.

Paul Hosemann und Benno Fiegel in Berlin. Verfahren zur Isolirung und Präparirung von Gespinnstfasern. (D. P. 36781 vom 5. September 1885, Kl. 29.) Die getrockneten Stengel oder der vom Holz befreite Bast der Pflanzen, welche Gespinnstfasern enthalten, wie Hanf oder Flachs, oder das hieraus hergestellte Gespinnst oder Gewebe werden ungetähr 24 Stunden lang in eine schwach saure oder schwach alkalische Pepsin- und Pankreatinlösung gelegt. Hierdurch werden die Gummi- und Harzstoffe aufgelöst. Die zu verwendende Flüssigkeit wird durch Behandeln von thierischem Magen mit verdünnten Säuren oder Alkalien erhalten.

Papier. Joseph Ubertin in Bastia (Corsika). Flüssigkeit zum Auslaugen von Rohstoffen für die Papierfabrikation. (D. P. 37218 vom 20. Januar 1886, Kl. 55.) Holzfasern, Stroh, Lumpen u. s. w. werden mit einer Mischung von 2,27 Theilen Kalkhydrat, 94,16 Theilen Wasser und 3,37 Theilen Kochsalz behandelt, um die harzigen und fettigen Bestandtheile auszuziehen und eine gewisse Bleichung zu erzielen. Das passend zerkleinerte Stroh oder Holz wird in die Lauge gebracht und darin mit hölzernen Gabeln umgerührt. Die Masse wird dann im Holländer weiter zerkleinert und dabei ausgelaugt, hierauf gebleicht, ausgewaschen und mit Antichlor behandelt.

Bleicherei. Leblois, Piceni u. Co. in St. Aubin-Jouxta-Boulleng, Département Seine inférieure, Frankreich. Verfahren, Baumwollfaser zum Bleichen vorzubereiten. (D. P. 36962 vom 8. Dezember 1885, Kl. 8.) Die Baumwollfaser soll nach diesem Verfahren in einem früheren Stadium der Verarbeitung, als sonst üblich, gebleicht werden, nämlich in dem Zustande von gekratzten, gestreckten oder gekämmten Bändern. Sie muss dann aber vor dem Bleichen mit einer Flüssigkeit behandelt werden, welche aus 100 kg Wasser, 1 kg Quillajarinde und 0.5 kg Oxalsäure besteht, um sich nach dem Bleichen ebensogut weiter verarbeiten zu lassen, wie ungebleichte Baumwolle.

Heinrich Wächter in Bielefeld. Zusatz von Glycerin beim Bleichen mit Chlorkalk- und Sodalösung. (D. P. 36752 vom 29. Januar 1886, Kl. 8.) Der aus 200 L Wasser, 12 kg Chlor-

kalk, 0.25 kg Soda bestehenden Bleichflüssigkeit wird nach zwölfstündigem Stehen 0.5 kg Glycerin hinzugesetzt. Der gebleichte Stoff soll weniger angegriffen und doch weisser werden, als ohne Zusatz von Glycerin, ferner soll sich der Chlorkalk aus dem Stoffe durch Waschen mit kaltem und warmem Wasser ohne Anwendung von Säuren auswaschen lassen.

Färberei und Zeugdruck. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Farbstofflösungen und Druckfarben aus den basischen Anilinfarbstoffen unter Anwendung von Acetinen, Acetochlorhydrinen und Chlorhydrinen des Glycerins. (D. P. 37064 vom 26. Februar 1886, Kl. 8.) Die Erfindung bezweckt eine vollkommener Fixirung der basischen Anilinfarbstoffe auf der Pflanzenfaser, indem man Dampffarben aufdruckt, welche ausser Farbstoff, Tannin und Verdickung noch die Chlorhydrine oder die Ester des Glycerins mit den Anfangsgliedern der Fettsäurereihe enthalten. Dieselben lösen die Anilinfarbstoffe sehr gut, halten die Tanninverbindung der Farbstoffe beim Drucken und Dämpfen hinlänglich in Lösung, um im gelösten Zustande in die Zeugfaser dringen zu können, und verflüchtigen sich dann, die unlösliche Tanninverbindung zurücklassend. Man verwendet besonders das Mono- und Diacetin oder Gemenge derselben mit geringen Mengen des Triacetins, wie man solche z. B. am einfachsten durch 48 stündiges Kochen von Glycerin mit etwa der doppelten Menge Eisessig am Rückflusskühler und Abdestilliren der überschüssigen Essigsäure erhält. Man kann aus dieser »Acetin« genannten Mischung eine Lösung des Anilinfarbstoffes bereiten, z. B. 10 kg Indulin in 40 kg Acetin bei 80 bis 90° C. lösen, und diese Lösung vor Gebrauch der Druckfarbe hinzusetzen, z. B. auf 12 kg Lösung, 85 kg Stärkeverdickung und 3 kg Tannin nehmen, oder man kann das Acetin der fertig bereiteten Druckfarbe hinzusetzen.

Etienne Chevallot in Bordeaux. Verfahren. Gewebe wasserdicht zu machen. (D. P. 37065 vom 3. März 1886, Kl. 8.) Das Gewebe wird mit einer Mischung von Kasein, Kalk, Seife und Wasser imprägnirt, nach dem Ausringen in eine auf 50 bis 60° C. erwärmte Lösung von essigsaurer Thonerde eingeweicht, dann in fast kochendes Wasser eingetaucht, hierauf getrocknet und schliesslich gebügelt.

Zucker. C. Scheibler in Berlin. Apparat zum Auslaugen von Zucker aus Rüben oder anderen zuckerhaltigen Stoffen mittelst flüchtiger Flüssigkeiten. (D. P. 36114 vom 20. März 1884, Kl. 89.) Die Extractionsgefässe sind von der Seite her zu öffnende viereckige Kästen, welche am Boden und an den

Seiten mit einem Dampfmantel versehen sind, oben aber einen mit Tropfspitzen versehenen Deckel haben, der zum Kühlen dient, in den jedoch auch Dampf eingeleitet werden kann. Die zu extrahirenden Rübenschnitzel kommen in ein System übereinanderstehender, flacher, durchlöcherter Kasten, das auf Rädern läuft und in ein Extractionsgefäß eingeschoben wird. Die Auslaugung erfolgt durch Alkohol, der dampfförmig aus einem Colonnenapparat in das Extractionsgefäß eingeleitet wird. Hier condensirt er sich besonders am Deckel, tropft von den Spitzen desselben herab und durchdringt die Schnitzel. Die alkoholische Zuckerlösung gelangt in ein Sammelgefäß und von hier in den Colonnenapparat. Aus den ausgelaugten Schnitzeln wird der Spiritus durch überhitzten Wasserdampf ausgetrieben und wieder gewonnen. Die so erhaltenen Rückstände enthalten die Eiweissstoffe, alle anderen durch Alkohol coagulirbaren Saftbestandtheile (Pectin, Pararabin u. s. w.) der Rübe und nur wenig Feuchtigkeit und besitzen daher einen höheren Futterwerth als durch Wasser extrahirte Rübenschnitzel.

R. Englert und Dr. F. Becker in Prag. Entfärbung und Reinigung von Zuckersäften durch hydromonothionige Säure oder deren Salze und das Verfahren hierbei. (D. P. 36851 vom 31. Januar 1886, Kl. 89.) Der mit Kalk geschiedene und mit Kohlensäure saturirte Zuckersaft wird mit Hydromonothionigsäure (Hydroschweflignsäure, H_2SO_2) oder besser einem Salze der Säure gut durchgerührt und aufgeköcht. Die frei werdende Säure wirkt einerseits entkalkend und andererseits energisch entfärbend, während das ausgeschiedene Oxyd die im Saft suspendirten organischen Stoffe niederreißt. Man kann so ohne Anwendung von Knochenkohle fast farblose Säfte erzielen. — Die Hydromonothionigsäure wird bereitet, indem man in wässrige Schweflignsäure unter gutem Abkühlen Eisenfeilspäne oder Zinkpulver einträgt und dann Schweflignsäure einleitet. Man erhält ein Gemenge von schweflignsaurem und hydroschweflignsaurem Salz, aus dem man durch Kalkmilch schweflignsauren Kalk und Eisen- beziehungsweise Zinkoxyd fällt, während hydroschweflignsaurer Kalk in Lösung bleibt, aus dem man mit Schwefelsäure u. s. w. die Säure frei machen kann. — Man saturirt den Saft zweimal mit Kalk und Kohlensäure, dann mit 1 pCt. hydroschweflignsaurem Salz und Kohlensäure, filtrirt und verkocht ihn auf Dicksaft. Dieser wird mit 2 bis 4 pCt. des hydroschweflignsauren Salzes und 1 bis 2 pCt. Kalkmilch versetzt, mit Kohlensäure saturirt, aufgeköcht, durch Filterpressen filtrirt und auf Füllmasse eingeköcht.

G. A. Hagemann in Copenhagen (Dänemark). Verfahren zum Decken des Zuckers mit Säure. (D. P. 36842 vom 19. November 1885, Kl. 89.) Man verwendet auf 100 kg Zucker 60 cem

[52^a]

englische Schwefelsäure, die mit 4 kg Kolonialsyrup vermischt sind, und benetzt damit entweder die noch in der Centrifuge befindliche ausgeschleuderte Füllmasse oder fertigen Rübenzucker. Die gut durchgemischte Zuckermasse soll beim Lagern, ohne dass eine wesentliche Invertirung stattfindet, den zuerst vorhandenen sauren Geschmack und zugleich den unangenehmen Geruch und Geschmack, den sonst Rüben-Rohzucker besitzt, verloren haben und sich zum directen Consum eignen.

Photographie. Emil Jacobsen in Berlin. Verwendung aromatischer Hydrazine zum Verstärken und Entwickeln von Negativ-Trockenplatten, Diapositiven und Emulsionspapieren. (D. P. 36746 vom 4. November 1885, Kl. 57.) Neben den im Patent No. 34342¹⁾ genannten aromatischen Hydrazinen werden nunmehr auch die Hydrazine der Fettreihe z. B. Aethyl- und Dimethyl-Hydrazin und die Carbonsäuren der Hydrazine, besonders von Phenyl-, Toly-, Cumyl- und Naphtyl-Hydrazinen, benutzt.

¹⁾ Diese Berichte XIX, Ref. S. 194.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Chemisch-dynamische Studien über die Reaction zwischen Ferrisalzen und Oxalsäure unter dem Einfluss der Wärme von G. Lemoine (*Bull. soc. chim.* XLVI, 289). Die Ferrisalze (Chlorid, Nitrat, Sulfat) zersetzen sich in wässriger Lösung mit Oxalsäure beim Erwärmen schon im Dunkeln. Die entstehende Kohlensäure entweicht gasförmig, wenn Chlorwasserstoff zugesetzt wird; fängt man dieselbe auf, so kann nach ihrer Menge der Verlauf der Reaction beurtheilt werden. Ausführlichere Versuche wurden allein mit Eisenchlorid angestellt. Es ergab sich, dass die Zersetzung desselben nicht unter 50° beginnt, und von da an bis 100° mit steigender Temperatur in wachsendem Verhältniss zunimmt. Die weiteren Beobachtungen sind alle bei 100° angestellt. — Die Zersetzung wird langsamer in dem Maasse, als sie sich der Vollendung nähert; die Geschwindigkeit ist annähernd proportional der Menge noch unzeretzter Oxalsäure. Durch Zusatz von reinem Wasser wird jedoch die Zersetzung relativ beschleunigt. Der Zusatz normaler Lösungen von Eisenchlorid oder Eisenchlorür dagegen veränderte die Geschwindigkeit nicht. Ebenso zeigte sich normale Chlorwasserstofflösung ohne Einfluss. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure aber drückt den Betrag der Zersetzung sehr bedeutend herab. — Durch Zusatz von Oxalsäure wird die Zersetzung beschleunigt, jedoch nur bis zu einem Maximum, welches erreicht ist, wenn das Mengenverhältniss einem Bioxalate entspricht. Verfasser hat auch beobachtet, dass die Lösung von Eisenchlorid und Oxalsäure bei Ueberschuss der letzteren ihre Farbe in Grün verändert. Ein Ferrioxalat darzustellen gelang ihm jedoch nicht. — Die betrachtete Reaction geht unter dem Einfluss des Lichtes

schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich (vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 3); Verfasser will daran die Wirkungen des Lichtes und der Wärme vergleichend studiren.

Horstmann.

Reaction des Baryumcarbonats mit Natriumsulfat unter dem Einfluss des Drucks von W. Spring (*Bull. soc. chim.* XLVI, 299). In einem Gemisch aus 1 Theil Baryumcarbonat und 3 Theilen Natriumcarbonat, beide vorsichtig getrocknet und fein pulverisirt, bilden sich schon bei längerem Schütteln bis zu 49.79 pCt. Baryumsulfat. Nach einmaliger Compression auf circa 6000 Atmosphären steigt der Betrag der Umsetzung auf 59.16 pCt., und durch wiederholtes Pulverisiren und Comprimiren bis auf 73.31 pCt. Wird die comprimirte Masse während längerer Zeit (14 Tage) sich selbst überlassen, so schreitet die Umsetzung noch weiter fort. Bei circa 80 pCt. scheint jedoch eine Grenze erreicht zu sein. Da nach den früheren Versuchen des Verfassers (*diese Berichte* XVIII, Ref. 567) die umgekehrte Reaction zwischen Baryumsulfat und Natriumcarbonat unter denselben Umständen gleichfalls bis zu einer gewissen Grenze vor sich geht, so ist es zweifellos, dass zwischen den reagirenden Körpern, trotz ihres starren Zustandes, ein chemisches Gleichgewicht sich herzustellen strebt. — Erhöhte Temperatur vermindert die Wirksamkeit des Drucks.

Horstmann.

Ueber die Darstellung des Zusammenhanges zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustande der Materie durch die Isopyknen von S. von Wroblewski (*Wien. Monatsh. für Ch.* VII, 383). Verfasser stellt den Zusammenhang zwischen dem flüssigen und gasförmigen Zustande übersichtlich durch ein System von Curven gleicher Dichtigkeit (Isopyknen) dar, indem er die Temperatur als Abscisse, und den Druck als Ordinate nimmt, während man bisher zu demselben Zweck meistens Curven gleicher Temperatur mit Druck und Volum als Variable benutzt hat. Die Anwendung der Methode wird an der Kohlensäure gezeigt, für welche das Beobachtungsmaterial am vollständigsten ist. Es ergibt sich dabei sehr deutlich, dass unsere Kenntniss der betrachteten Zustandsänderungen, namentlich in der Nähe des Verflüssigungspunktes, sehr unvollständig und zum Theil unrichtig sind. Ausserdem schliesst der Verfasser, dass auch über der sogenannten kritischen Temperatur noch ein bestimmter, wenn auch verschwindend kleiner, Unterschied zwischen dem flüssigen und dem gasförmigen Zustande bestehe.

Horstmann.

Ueber die Bestimmung der Löslichkeit einiger Salze und Säuren der Oxalsäurereihe in Wasser bei verschiedenen Temperaturen von Z. N. Myczyński (*Wien. Monatsh. f. Chem.* VII,

255). Die Bestimmungen sind nach der von Raupenstrauch (*diese Berichte* XVIII, Ref. 598) beschriebenen Methode ausgeführt und erstrecken sich über Oxalsäure, Malonsäure und die beiden Bernsteinsäuren, resp. deren Calcium- und Baryumsalze. Die Resultate sind durch Curven und Formeln übersichtlich zusammengefasst. Für verschiedene Temperaturen von 10 zu 10 Grad ergaben sich folgende Zahlen, welche die Gewichtsmengen wasserfreier Substanz in 100 Theilen Wasser bedeuten:

Löslichkeit in 100 Theilen Wasser.

Temp.	Oxalsäure	Malonsäure		Normal-Bernsteinsäure			Isobernsteinsäure	
	$C_2H_2O_4$	$C_3H_2CaO_4$	$C_3H_2BaO_4$	$C_4H_6O_4$	$C_4H_4CaO_4$	$C_4H_4BaO_4$	$C_4H_4CaO_4$	$C_4H_4BaO_4$
0°	3.456	0.2897	0.1430	2.804	1.1269	0.4212	0.5215	1.8842
10°	5.549	0.3297	0.1794	4.511	1.2201	0.4317	0.5240	2.8521
20°	8.779	0.3651	0.2120	6.893	1.2755	0.4182	0.5171	3.6170
30°	13.770	0.3957	0.2407	10.584	—	0.3932	0.5009	4.1810
40°	21.146	0.4218	0.2656	16.214	1.1766	0.3661	0.4752	4.5418
50°	31.531	0.4431	0.2866	24.417	1.0294	0.3370	0.4401	4.7004
60°	45.548	0.4598	0.3037	35.826	0.8937	0.3059	0.3957	4.6565
70°	63.822	0.4718	0.3170	51.027	0.7696	0.2727	0.3418	4.4104
80°	—	0.4791	0.3265	70.788	0.6572	0.2374	0.2785	3.9618

Die sehr leicht lösliche Malonsäure wurde nur bei zwei Temperaturen untersucht; es ergab sich die Löslichkeit bei 1.0° im Mittel = 108.70 und bei 16.0° = 137.91. — Bei allen untersuchten Salzen der Bernsteinsäuren steigt die Löslichkeit nur im Anfang mit wachsender Temperatur, während sie späterhin abnimmt. Horstmann.

Zersetzung des Glases durch Kohlensäure haltende capillare Wasserschichten von R. Bunsen (*Ann. Phys. Chem.* N. F. XXIX, 161). Nachdem die früher beschriebenen Absorptionsversuche (*diese Berichte* XVIII, Ref. 49) vollständig beendet waren und der Apparat auseinander genommen werden konnte, hat Bunsen die darin eingeschlossenen Glasfäden chemisch untersucht. Diese Glasfäden waren während der Versuche mit einer capillaren Wasserschicht bedeckt, welche allmählich sehr grosse Mengen Kohlensäure aufgenommen hatte, und wenn auch unter gewöhnlichen Umständen Kohlensäure das Glas nicht merklich angreift, so war es doch denkbar, dass jene ungewöh-

lich concentrirte Kohlensäurelösung auf die Glassubstanz eingewirkt habe. Eine solche Einwirkung hat nun in der That stattgefunden und zwar über alle Erwartung gross. 49.543 g jener Glasfäden gaben an kaltes Wasser soviel kohlen-saures Natrium ab, dass daraus nach dem Zusatz von Salzsäure und Eindampfen 0.8645 g Chlornatrium gewonnen werden konnte. Nach der von früher bekannten Zusammensetzung des Glases ergibt sich hieraus, dass 5.83 pCt. der ganzen Glasmenge im Laufe der Beobachtungen (109 Tage) zersetzt worden sein müssen. Man könnte hiernach vermuthen, dass die von Bunsen beobachteten Absorptionerscheinungen ausschliesslich auf die Bildung von kohlen-saurem Natron zurückzuführen sei. Allein es hatte sich gezeigt, dass von der Kohlensäuremenge, welche die Glasfäden im Ganzen aufgenommen hatten, 236.9 cmm durch Erhitzen wieder in Freiheit gesetzt werden können. Dieser Theil der absorbirten Kohlensäure könnte daher höchstens als doppeltkohlen-saures Salz vorhanden gewesen sein. In dieser Form vermag aber die gefundene Menge Natron nur 165.2 cmm zu binden. Es muss also mindestens der Rest von 71.7 cmm in anderer Weise gebunden gewesen sein. -- Nach dieser Erfahrung muss man auch einer ähnlichen Einwirkung des reinen Wassers auf die Glassubstanz gewärtig sein, zumal bei höheren Temperaturen diese Einwirkung nachgewiesen werden kann. Das Glas erweist sich demnach als ein durchaus ungeeignetes Material zu Versuchen über die capillare Absorption. (Vergl. auch die Beobachtungen von Warburg und Ihmori, *diese Berichte* XIX, Ref. 279.)

Horstmann.

Ueber Compressibilität und Oberflächenspannung von Flüssigkeiten von W. C. Röntgen und J. Schneider (*Ann. Phys. Chem.* N. F. XXIX, 165). Die untersuchten Flüssigkeiten sind, ausser Wasser, verdünnte Lösungen der Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff, Salpetersäure, Schwefelsäure und Kohlensäure, sowie von den entsprechenden freien Säuren und Basen. Die Compressibilität und die Oberflächenspannung dieser Lösungen wurde experimentell bestimmt und u. A. mit der chemischen Zusammensetzung in Beziehung gesetzt. Im Wesentlichen hat die Arbeit nur physikalisches Interesse.

Horstmann.

Eine neue Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichtes leicht löslicher Substanzen von L. Zehnder (*Ann. Phys. Chem.* N. F. XXIX, 249). Das Princip der neuen Methode besteht darin, dass man das Pyknometer mit dem festen Körper, dessen spec. Gewicht bestimmt werden soll, nachdem dasselbe in Luft gewogen ist, unter Wasser bringt mit der Oeffnung nach unten, so dass der feste Körper herausfällt und durch Wasser ersetzt wird, während

die Luft in dem Pyknometer zurückbleibt. Das Volum des eingedrungenen Wassers giebt unter diesen Umständen das Volum des festen Körpers an, wenn man die Aenderungen berücksichtigt, welche das Volum der Luft in Folge der Schwankungen von Druck und Temperatur etwa erlitten hat. Der Verfasser beschreibt genau die Details der Ausführung, erläutert dieselben durch Zeichnungen, macht auf die möglichen Fehlerquellen aufmerksam und giebt einige Beispiele ausgeführter Bestimmungen des specifischen Gewichtes, welche die Brauchbarkeit der Methode beweisen. Die Methode hat den Vortheil, dass sie nicht davon abhängt, ob der betreffende Körper in Wasser löslich ist oder nicht, und sie gestattet ausserdem kleine Luftmengen, welche dem festen Körper anhängen, leichter und vollständiger zu berücksichtigen, als es nach der älteren Methode möglich ist.

Horstmann.

Ueber die Elektrizitätsleitung von Salzen unter hohem Druck von L. Grätz (*Ann. Phys. Chem.* N. F. XXIX, 314). Verfasser hat die interessante Beobachtung gemacht, dass die Elektrizitätsleitung fester Salze (Chlorsilber, Chlorblei, Natriumnitrat etc.) bei gewöhnlicher Temperatur erheblich gesteigert wird, wenn man dieselben einem hohen Druck (bis zu ca. 4000 Atm.) aussetzt. Der Druck wirkt demnach in derselben Weise wie die Erhöhung der Temperatur. Die Erscheinung steht vermuthlich mit den von Spring beobachteten Wirkungen hoher Drucke auf feste Körper in nahem Zusammenhang.

Horstmann.

Ueber die langsame Zersetzung der Chlorüre in verdünnter Lösung von G. Foussereau (*Compt. rend.* 103, 248). Das elektrische Leitungsvermögen der Lösungen von Aluminiumchlorid, Magnesiumchlorid, Rhodium-Natriumdoppelchlorid, Platinchlorid und Goldchlorid erweist sich nach den Beobachtungen des Verfassers in derselben Weise veränderlich wie bei den Lösungen von Eisenchlorid (*diese Berichte* XIX, Ref. 524). Der Verfasser schliesst daraus, dass alle diese Chloride in ihren Lösungen eine Zersetzung erleiden, welche bei gewöhnlicher Temperatur langsamer, bei höherer schneller verläuft, und welche bis zu einer bestimmten Grenze geht. Die Grenze hängt von der Temperatur und der Concentration ab und kann durch Zusatz freier Chlorwasserstoffsäure verrückt werden. Die Zersetzung des Platin- und Goldchlorides wird auch durch die Einwirkung des Lichtes beschleunigt.

Horstmann.

Ueber die numerischen Gesetze des chemischen Gleichgewichtes von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 103, 253). Verfasser sucht eine Gleichung, zu welcher ihm früher mehr oder weniger vage

Analogien geleitet hatten (*diese Berichte* XIX, Ref. 1), exacter zu begründen.

Horstmann.

Einige auf die Chromate bezügliche thermische Daten von P. Sabatier (*Compt. rend.* 103, 267). Folgende Wärmewerthe wurden gelegentlich bestimmt:

Lösungswärme von CrO_3	+ 1.90 Cal.
Neutrale Wärme (CrO_3 aq, KOH aq)	+ 13.5 »
» » (CrO_3 aq, 2KOH aq)	+ 25.4 »
Lösungswärme von $\text{CrO}_4(\text{NH}_4)_2$	- 5.8 »
» » $\text{CrO}_4\text{K}(\text{NH}_4)$	- 5.3 »
Neutrale Wärme (CrO_4KH aq, NH_3 aq)	+ 10.6 »

Horstmann.

Untersuchungen über die Selenüre von Ch. Fabre (*Compt. rend.* 103, 269). Experimentell bestimmt wurden folgende Wärmewerthe:

(SeH_2 gasf., 2 NH_3 aq)	15.96 Cal.
(SeH_2 aq, 2 NH_3 aq)	6.60 »

Die beiden Werthe stimmen überein, wenn man die bekannte Lösungswärme des Selenwasserstoffs (9.26 Cal.) in Rechnung zieht. Der Zusatz von einem zweiten Molekül SeH_2 zu der Lösung des Neutralsalzes entwickelt 7.0 Cal., und die Lösungswärme des Selenhydrates NH_4SeH beträgt -4.99 Cal. Ferner sind die Lösungswärmen von $\text{Li}_2\text{Se} = 10.66$ Cal. und von $\text{Li}_2\text{Se} + 9\text{H}_2\text{O} = -12.2$ Cal. und die Neutralisationswärme (2 LiOH aq, SeH_2 gasfrei) = 16.88 Cal.

Horstmann.

Bildungswärme krystallisirter und amorpher Selenüre von Ch. Fabre (*Comp. rend.* 103, 345). Die in hoher Temperatur aus Metall und Selen bereiteten krystallinischen Selenüre wurden zur Bestimmung ihrer Bildungswärme in einer Mischung von Brom und Wasser aufgelöst. Die erhaltenen Zahlen unterscheiden sich etwas von der Bildungswärme der aus wässriger Lösung niedergeschlagenen Selenmetalle. Der Verfasser giebt folgende Zusammenstellung:

Bildungswärme	Krystallinisch	Amorpher Niederschlag
FeSe	18.44 Cal.	15.61 Cal.
MnSe	31.14 »	27.50 »
CoSe	19.28 »	15.20 »
NiSe	18.42 »	14.80 »

Bildungswärme	Krystallinisch	Amorpher Niederschlag
ZnSe	40.40 Cal.	33.60 Cal.
CdSe	26.00 »	22.90 »
Cu ₂ Se	20.84 »	— »
CuSe	— »	9.70 »
TlSe	17.72 »	14.72 »
PbSe	15.76 »	12.96 »
HgSe	19.70 »	16.00 »
Ag ₂ Se	4.72 »	2.48 »

Horstmann.

Ueber die kritischen Temperaturen und Drucke einiger Dämpfe von C. Vincent und J. Chappuis (*Compt. rend.* 103, 379). Als Fortsetzung ihrer früheren Arbeit (*diese Berichte* XVIII, Ref. 521) haben die Verfasser folgende Bestimmungen ausgeführt:

	Kritischer Druck	Kritische Temperatur	Siedepunkt unter atmosph. Druck
Propylechlorid	49 Atm.	221°	57.5°
Monoethylamin	66 »	177°	18.5°
Diaethylamin	40 »	216°	57°
Triethylamin	30 »	259°	89°
Monopropylamin	50 »	218°	49°
Dipropylamin	31 »	277°	97°

Mit den früheren Bestimmungen zusammengehalten, ergibt sich aus diesen Daten, dass bei isomeren Verbindungen (Monoethylamin und Dimethylamin etc.) weder der kritische Druck, noch die kritische Temperatur, noch auch der Ueberschuss der letzteren über den Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck, gleich gross sind. — Die homologen Verbindungen zeigen keinerlei einfache Beziehungen. Horstmann.

Chemische und thermische Untersuchung der Phenolsulfosäuren. Paraphenolsulfosäure von S. Allain-Le Canu (*Compt. rend.* 103, 385). Die Paraphenolsulfosäure und deren Mono- und Dibromderivate, welche der Verfasser dargestellt und untersucht hat, geben folgende Neutralisationswärmen in wässriger Lösung:

	Erstes NaOH	Zweites NaOH
C ₆ H ₄ (OH)(SO ₃ H) . . .	13.44 Cal.	8.96 Cal.
CH ₃ Br (OH)(SO ₃ H) . . .	13.52 »	10.70 »
CH ₂ Br ₂ (OH)(SO ₃ H) . . .	13.07 »	12.63 »

Während also die Neutralisationswärme des ersten Aequivalentes der Säure nicht wesentlich durch die Substitution von Brom für Wasserstoff geändert wird, erhöht sich die des zweiten Aequivalentes progressiv. Horstmann.

Ueber das Natriumglycerinat von de Forcrand (*Compt. rend.* 103, 596). Es wurde durch Einwirkung von Glycerin auf Natriumäthylat in alkoholischer Lösung (nach der Vorschrift von Letts, *diese Berichte* V, 159) die Verbindung $C_3H_7NaO_3 + C_2H_6O$ dargestellt und daraus durch Erhitzen auf 120° in einem Wasserstoffstrom das Glycerinat $C_3H_7NaO_3$ gewonnen. Die Lösungswärme dieser beiden Verbindungen ergab sich bei 16° : für $C_3H_7NaO_3 + C_2H_6O = -1.08$ Cal. und für $C_3H_7NaO_3 = 1.07$ Cal. Aus diesen und andern bekannten Daten wird die Bildungswärme berechnet und daran eine Reihe nicht besonders interessanter Betrachtungen geknüpft.

Horstmann.

Betrachtungen über die Mittheilung des Prof. R. Clausius: Prüfung der von Hirn gegen die kinetische Gastheorie gemachten Einwürfe von S. Cannizzaro. Gelegentlich der Vorlage eines Heftes der Publicationen der *Académie Royale de Belgique* an die Academia dei Lincei zu Rom ergreift Prof. Cannizzaro das Wort zu ungefähr folgenden Bemerkungen: »Ich kann mich nicht enthalten die Genugthuung zu constatiren, mit welcher die Chemiker diese neue sieghafte Antwort von Clausius auf die von Hirn wider die kinetische Gastheorie gemachten Einwürfe entgegennehmen. Aus derartigen Einwürfen haben einige französische Gelehrte Waffen gegen die »moderne Chemie« geschmiedet, deren sicherstes Fundament gerade auf der Annahme gleicher Molekularstructur der Gase unter denselben Temperatur- und Druckbedingungen beruht. — Eine derartige Annahme entstand alsbald, nachdem kaum die Aehnlichkeit der mechanischen Eigenschaften der Gase und Dämpfe entdeckt war, im Geiste Dalton's. Er jedoch hielt sie voreingenommen von der Identität der chemischen Atome der einfachen Körper mit ihren physikalischen, für unvereinbar mit den chemischen Thatsachen. Avogadro und Ampère stellten von Neuem, unabhängig von einander, die Theorie von der gleichen Anzahl der Molekeln in gleichen Gasvolumen auf, die sich aus der Anwendung des Gay-Lussac'schen Gesetzes ergab, aber sie verstanden es nicht, diese Theorie mit der Gesamtheit der chemischen Thatsachen in Einklang zu bringen, welche Berzelius zur Durchführung seines bewundernswerthen Formelsystems gedient hatten. Dumas unternahm es diesen Einklang herzustellen, aber schon nach den ersten Schritten machte er Halt und es gelang ihm nur die Chemiker auf einen Weg zu lenken, auf welchem sie fast unbewusst zur Theorie Avogadro's und Ampère's zurückkehrten. — Gerhardt nahm sie zunächst als Richtschnur für seine grosse Reform und wurde so zu jenem Theil seines Systems geführt, das dauernd in dem Gewebe der modernen Chemie eingewoben bleiben wird. — Aber auch er wollte seine »Volumentheorie« nicht als einzige feste Grundlage betrachten, er beeilte sich

vielmehr zu erklären, dass sie keine allgemeine Theorie sei, keine, wie er sich ausdrückte, molekulare Wahrheit, sondern nur eine nützliche Regel für gewisse Fälle. — Einerseits die sogenannten anormalen Dampfdichten; andererseits das Vorurtheil den Verbindungen aller Metalle ähnliche Constitution und Formeln zuzuschreiben wie den entsprechenden Wasserstoff und Alkalimetall-Verbindungen waren die wahren Beweggründe, die ihn von der Anwendung der Volumtheorie ablenkten und sein Vertrauen auf ihren logischen Werth schmälerten. Ich selbst hatte das Glück vorherzusagen, und die Untersuchungen verschiedener Chemiker bestätigten es in wenigen Jahren, dass die Dämpfe jener wenigen Substanzen mit anormaler Dichte ein Gemisch ihrer Zersetzungsproducte und daher ihr Gewicht das Mittel und nicht die Summe der Gewichte dieser Producte sei. Es gelang sogar in vielen Fällen diese Zersetzung zu hindern und die normalen Dampfdichten zu erhalten. — Es gelang mir ferner nachzuweisen, dass jene von Gerhardt bevorzugten Formeln der Metallverbindungen, welche nicht der Dampfdichte entsprachen, auch nicht einmal mit jenen anderen von Berzelius befolgten Kriterien (d. h. Analogie, Isomorphismus, spezifische Wärme) in Einklang stehen, und dass man, wenn man sich von dem Vorurtheil frei macht, die Atomgewichte aller Metalle mit demjenigen des Wasserstoffs äquivalent zu nehmen, volle Uebereinstimmung zwischen den Dampfdichten und allen anderen chemischen Kriterien erhält. — Von einer grossen Anzahl Physiker und Chemiker, unter denen Roscoe die erste Stelle einnimmt, wurde in wenigen Jahren ein experimentelles Material beigebracht, das jene Uebereinstimmung voll bestätigte. So waren die Chemiker dahin geführt als sichere Grundlage für die Vergleichung der Gewichte, der Zahl und der Zusammensetzung der Moleküle die Theorie der gleichen Molecularconstitution der gasförmigen Körper unter gleichen Bedingungen anzunehmen in demselben Augenblick, als dieselbe Theorie, unabhängig von chemischen Betrachtungen, als Folgesatz aus der Kinetischen Gastheorie entstand. — Diese Bestätigung festigte das auf die Verwendung der Gasdichten und Gasvolumina gesetzte Vertrauen und rechtfertigte nach so viel Jahren die Worte Ampère's, mit denen er seine Abhandlung über die Theorie von der Constitution der Gase schloss, nämlich dass diese Theorie jenen Grad von Wahrscheinlichkeit erlangt habe, den wir in gewöhnlicher Sprache mit Gewissheit belegen. — Einige französische Physiker und Chemiker, Mitglieder der Academie der Wissenschaften haben in der Entwicklung der Chemie das ähnliche Amt übernehmen wollen, das die sogenannten Teufelsadvokaten in den Heiligenprocessen versahen, d. h. bei jedem Schritt erhoben sie Zweifel und ergriffen jede Gelegenheit, wie unlängst Hirn, um die Grundlage aller unserer gegenwärtigen theoretischen Anschau-

ungen über die chemischen Erscheinungen zu erschüttern. Sie haben hierdurch jedoch den grossen Dienst geleistet, neue Experimente und neue Discussionen zu veranlassen und so die Beweise zu vermehren, welche jene Grundlage stützen.

Deenstedt.

Spectroscopische Untersuchung mit strahlender Materie.
Theil II. Samarium von William Crookes (*Chem News* 28, 40, 54, 63, 76). Durch frühere Untersuchungen (siehe *diese Berichte* XVIa 1689) hatte der Verfasser festgestellt, dass das Yttrium in einer grossen Zahl von Mineralien allerdings meist nur in sehr geringer Menge vorhanden sei. Er hatte damals häufig Anzeichen eines andern Spectrums beobachtet, welches durch einen starken rothen und einen doppelten orangefarbenen Streifen charakterisirt war, und seine ferneren Arbeiten gingen daher darauf hinaus, das dazu gehörige Element zu ermitteln. — Um mit möglichst wenig Fehlerquellen rechnen zu müssen, bemühte er sich vorerst die geringe Menge von Quecksilberdampf fernzuhalten, welche beim Auspumpen des Rohres für strahlende Materie sich in demselben zu verbreiten pflegt. Er erreichte diesen Zweck, indem er zwischen die Sprengel'sche Pumpe und das zu evacuierende Gefäss eine mit gekörntem Schwefel und etwas Schwefeljodid (I_2S_2) beschiekte Röhre einführt, an welche sich noch ein zweites mit Kupfer aufgefülltes Rohr anschliesst. Das erstere hält den Quecksilberdampf, das zweite den sich etwa verflüchtigenden Schwefel zurück. Was die Eigenschaften der Substanz anlangt, welcher das »Orange-Band« eigenthümlich ist, (Crookes bezeichnet dieselbe mit x), so musste sie sicherlich zu den Erdmetallen gehören, da sich x bisher stets in den unlöslichen Oxalaten, in den schwer löslichen Kalium-Doppelsulfaten und in dem Niederschlag mit Ammoniak vorgefunden hatte. — Crookes begann nun eine systematische Untersuchung einer ganzen Reihe von Mineralien, um die das Orangespectrum gebende Substanz zu ermitteln. Die grosse Empfindlichkeit der von ihm angewendeten spectroscopischen Methode war hierbei mehr von Nachtheil als von Nutzen. Denn in vielen Fällen wurde die Untersuchung auf Mineralien ausgedehnt, welche viel zu wenig enthielten, um eine Trennung überhaupt denkbar erscheinen zu lassen. Ausserdem stellte sich noch eine andere Schwierigkeit in den Weg, die ganz und gar unerklärlich war. Häufig wurde eine Anzahl von Niederschlägen, welche ziemlich reich an x waren, zum Zwecke der Concentration aufgearbeitet. Da verschwand plötzlich die charakteristische Spectralreaction, weder Niederschlag noch Filtrat zeigten dieselbe. Oder aber man hatte x in einer Probe eines Minerals nachgewiesen und nahm nun grosse Quantitäten in genau derselben Weise in Arbeit, als man auf einmal die Spur des Elementes verlor. Eine Zeit lang verarbeitete der Verfasser fast ausschliesslich Strontiummineralien und

Salze, da er diese als die billigste und beste Quelle für x betrachtete. Es wurde auf diese Weise eine beträchtliche Menge von Material gewonnen, welches das erwünschte Spectrum mit grossem Glanze zeigte. Versuchte man aber den das Spectrum bildenden Körper von den begleitenden Elementen zu trennen, so zeigten sich alle früheren Schwierigkeiten. Endlich wurde ein Niederschlag gewonnen, der das vermuthlich neue Element enthielt und ein Filtrat, in dem sich das Strontium, Calcium, sowie die anderen Unreinheiten befanden. Weder Niederschlag noch Filtrat zeigte für sich das charakteristische Band; mischte man aber etwas von beiden zusammen und untersuchte wie zuvor, so zeigte sich das Orangeband in hellem Glanze. Es tauchte so die Frage auf, ob vielleicht ein Gemenge zweier Substanzen nöthig sei, um das gewünschte Spectrum zu geben. Reiner Kalkspath wurde gelöst, mit ein wenig von dem erwähnten Niederschlage vermischt und geprüft; die Linie erschien. Es wurden nun die im Samarskit enthaltenen Erden, sowie die bei den früheren Operationen gewonnenen Niederschläge von verschiedenen Mineralien mit Kalk gemischt, untersucht und stets zeigte sich das charakteristische Spectrum. Jetzt fanden auch die Schwierigkeiten, denen man bei der Untersuchung begegnet war, ihre Erklärung. Bei Vorproben waren die erhaltenen Niederschläge nicht mit Sorgfalt gereinigt worden, sie enthielten Kalk und gaben das Spectrum. Wurde dann mit grösseren Quantitäten gearbeitet, und alle Vorsichtsmaassregeln beobachtet, so blieb bei der Abwesenheit von Kalk im Niederschlag auch die erwartete Spectralreaction aus. Weitere Versuche zeigten, dass ausser Kalk noch einige andere Substanzen die Fähigkeit besitzen, die Orangebandphosphorescenz hervorzurufen. Noch aber blieb der andere constante Factor der beiden Componenten des phosphorescirenden Körpers zu ermitteln. Einige weitere Versuche stellten mit ziemlicher Gewissheit fest, dass er zur Ceriumgruppe gehöre. Dieselbe besteht aus Cerium, Lanthanum, Didymium, Samarium und vielleicht Yttrium- a . Crookes besass von jeder dieser Erden Specimina, die er für völlig rein gehalten hatte. Aber bei der spectroscopischen Untersuchung gaben dieselben mit Kalk gemischt ausser den für die betreffenden Elemente charakteristischen Linien alle auch das doppelte Orangeband, ein Beweis, dass in ihnen x als Verunreinigung enthalten sei. Durch jahrelang fortgesetzte, fractionirte Fällungen gelang es ihm endlich, dieselben chemisch rein darzustellen und auf diese Weise zu ermitteln, dass das Samarium das gesuchte x sei. Reines Samariumsulfat giebt für sich selbst ein sehr schwaches Spectrum. Wenn das Samarium aber vor der Untersuchung in dem Rohre für strahlende Materie mit Kalk gemengt wird, so ist die Veränderung eine überraschende. Das Spectrum besteht alsdann aus 3 breiten Bändern, einem rothen, einem orangefarbenen und einem grünen, welche fast gleichweit von einander

entfernt sind und von denen das mittelste das hellste ist. Wie bereits erwähnt, besitzen ausser Kalk noch einige andere Substanzen die Fähigkeit, die Orangebandphosphorescenz hervorzurufen. In dem nächsten Theile der Abhandlung werden die Spectren, welche diese Körper gemischt mit Samarium geben, eingehend beschrieben. — Weitere Versuche betrafen die Erscheinungen, welche Gemenge von Samarium und Yttrium bei der spectroscopischen Untersuchung darbieten, sowie die Veränderungen, welche ein solches Gemisch unter dem Einfluss von Kalk erleiden. — Zuletzt wurde noch die Empfindlichkeit des Spectralnachweises für Samarium bestimmt; in einem Gemenge von 1 Theil Samarium mit 500,000 Theilen Kalk, ist das Orangeband noch deutlicher sichtbar.

Freund.

Fractionirung der Yttria von William Crookes (*Chem. News* 54, 155). Bisher verstand man unter Yttria das Oxyd des Elementes Yttrium. Durch sehr oftmals wiederholte, fractionirte Fällung ist es nun Crookes gelungen, die Yttria sicher in 5, wahrscheinlich aber in 8 Bestandtheile zu spalten, welche im Rohre für strahlende Materie untersucht, verschiedene Spectren zeigen. Der Bestandtheil, welcher die geringste Basicität zeigt, ist charakterisirt durch ein tief blaues Band $G\alpha$ ($\lambda 482$). Der nächste Constituent weist einen starken citronengelben Streifen auf $G\delta$ ($\lambda 574$); dann folgen ein Paar grünblaue Linien, $G\beta$, ($\lambda 549$ und $\lambda 541$, im Mittel 545), hierauf ein rothes Band, $G\epsilon$, ($\lambda 619$), ferner ein tief rother Streifen, $G\gamma$, ($\lambda 647$), alsdann eine gelbe Linie, $G\epsilon$, ($\lambda 597$) und endlich ein anderes grünes Band, $G\gamma$, ($\lambda 564$). Bei Yttria, die aus Samarskit und Cerit bereitet ist, lässt sich noch eine Fraction gewinnen, die durch die Linie $S\delta$ ($\lambda 609$) charakterisirt wird. — In ähnlicher Weise wie die Yttria glaubte der Verfasser auch die Samaria in einzelne Constituenten spalten zu können.

Freund.

Ueber das Atomgewicht des Germaniums von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 103, 452—453). Verfasser sieht seine Berechnungen (*diese Berichte* XIX, Ref. 481) durch Wincklers Bestimmungen (*diese Berichte* XIX, Ref. 652) besitzt.

Gabriel.

Fluorescenz der Manganverbindungen unter dem Einfluss elektrischer Entladung im Vacuum von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 103, 468—471). Calcinirtes Mangansulfat und Manganoxydoxydul zeigen der elektrischen Entladung im Vacuum ausgesetzt, keine, Calciumsulfat nur schwache Fluorescenz; letztere tritt aber sehr stark (grün) auf, wenn das Calciumsulfat etwas Mangansulfat ($1/20$) enthält: in diesem Falle zeigt sie ein nahezu continuirliches Spectrum ohne Roth und Violett, dessen grösste Intensität bei $\lambda = 540$ liegt. Aehnlich dem Calciumsulfat verhalten sich nach dem Glühen Calcium- und Magnesiumcarbonat, Magnesium-, Zink-, Cadmium-, Blei- und

Berylliumsulfat, während die Fluorescenz des geglühten Strontiumsulfats, -carbonats und -oxalats durch Manganzusatz nicht sehr gesteigert wird. Bei Zink- und Cadmiumoxyd zeigte sich, gleichgültig ob sie rein oder manganhaltig geprüft werden, nichts bemerkenswerthes.

Gabriel.

Ueber die Darstellung von violett fluorescirendem Schwefelkalium von A. Verneuil (*Compt. rend.* 108, 600—603). Zu einer Mischung von 20 g Kalk (aus dichtem Kalkstein, z. B. aus der Riesenschale bereit) 6 g Schwefel und 2 g Stärke werden 8 ccm Wismuthsubnitratlösung (0.5 g enthaltend) 100 ccm Alkohol und einige Tropfen Salzsäure gefügt und die Masse nach Verdunsten des Alkohols im bedecktem Tiegel 20 Minuten auf helle Kirschrothgluth erhitzt; nach dem Erkalten entfernt man die entstandene Gypsdecke und erhitzt die pulverisirte Schmelze nochmals auf dieselbe Temperatur eine Viertelstunde lang: nunmehr ist eine feinkörnige, kaum zusammenhängende Masse entstanden, die sich leicht zerdrücken lässt, die man aber nicht pulverisiren darf, weil dadurch die Fluorescenz geschwächt wird. — Die Fluorescenz des Schwefelcalciums wird durch Zusatz auch anderer Metalle modificirt; dabei ist die Menge des Metalls von Einfluss: so erlangt z. B. eine Mischung von 100 Theilen Kalk, 30 Theilen Schwefel, 10 Theilen Stärke durch 0.035 Theile Bleiacetat eine gelblichgrüne, durch 0.4 Theile eine viel schwächere, gelblichweisse, durch 1.6 Theil deutlichgelbe und durch 3.5 Theile eine orange gelbe Fluorescenz, die schliesslich nach weiterem Zusatz ganz verschwindet. Reines Schwefelcalcium zeigt keine einigermaassen andauernde Fluorescenz; letztere wird vielmehr durch Spuren fremder Stoffe entwickelt.

Gabriel.

Erstarrung des Fluorwasserstoffs und des Phosphorwasserstoffs, Verflüssigung und Erstarrung des Antimonwasserstoffs von R. Olszewski (*Monatsch. f. Chem.* 7, 371—374). Fluorwasserstoff, durch Erhitzen von trockenem Fluorwasserstofffluorkalium bereitet, wird in einer mit Eis und Kochsalz gekühlten Platinvorlage verflüssigt, greift nicht im trockenem Zustand, wohl aber wenn Spuren Wasser vorhanden sind, Glas an; es erstarrt bei -102° zu einer durchscheinenden, krystallinischen Masse und schmilzt bei -92° . Phosphorwasserstoff siedet in der Nähe von -85° , erstarrt zu einer krystallinischen, etwas durchscheinenden Masse bei -133° und beginnt zu schmelzen bei -132° . Antimonwasserstoff wird am reichlichsten aus feinpulverisirter Legirung von 2 Theilen Antimon und 3 Theilen Zink mittelst verdünnter Schwefelsäure entwickelt, krystallisirt bei -102° als weisse Schneemasse, schmilzt bei -91° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche theilweise bereits bei niedriger Temperatur (-56 bis -65°) unter Antimonabscheidung zerfällt; er siedet bei -18° .

Gabriel

Veränderte Löslichkeit gewisser Chloride in Wasser bei Gegenwart von Salzsäure von Guillaume Jeannel (*Compt. rend.* 103, 381—384). Die vom Verfasser angestellten Versuche über die Löslichkeit des Chlorkaliums bei Gegenwart von Salzsäure bestätigen nicht die von Engel (*diese Berichte* XIX, Ref. 229) aufgestellte Regel, sondern führen zu folgendem Gesetz, welches sich auch an R. Engel's Resultaten bestätigt: die Löslichkeit der Chloride welche durch Salzsäure aus wässriger Lösung (partiell) ausfallen, schwankt bei Gegenwart dieser Säure in der Weise, dass die Summe der in Lösung befindlichen Äquivalente Wasser, Salz und Säure constant bleibt bei derselben Temperatur und bei den verschiedenen Chloriden und Mischungsverhältnissen.

Gabriel.

Verbindungen des Ammoniaks mit Metallpermanganaten von T. Klobb (*Compt. rend.* 103, 384—385). Eine Lösung von 1 Molekül Kaliumpermanganat in Wasser von 10^o wird mit wässrigem Ammoniak gesättigt und mit 1 Molekül Silbernitrat in 10 Theilen Wasser versetzt: es fällt ein violettes Krystallpulver (rhombische Blättchen), welches in einer ammoniakhaltigen Atmosphäre getrocknet wird, die Formel $\text{MnOHAg}_2 + 2\text{NH}_3$ aufweist und sich langsam zersetzt. Aus concentrirten Lösungen von Luteocobaltchlorid (1 Molekül) und Permanganat (6 Moleküle) erhält man schwarze, glänzende Würfel, Octaeder und Würfeloctaeder von $(\text{MnO}_4)_6\text{Co}_2\text{12NH}_3$. Beide Salze detoniren durch Schlag.

Gabriel.

Ueber die Verbindungen des Stickstoffs mit Gold von F. Raschig (*Ann.* 235, 341—368). Das Knallgold lässt sich bequem analysiren, indem man es mit Chlorwasserstoffsäure erwärmt, dabei löst es sich ohne Gasentwicklung auf zu Goldtrichlorid und Salmiak; behufs quantitativer Bestimmung wird das Gold am zweckmässigsten durch schweflige Säure aus der Lösung (oder auch bevor eine solche vollständig eingetreten ist) metallisch gefällt und im Filtrat der Salmiak bestimmt. Aehnlich wie Knallgold, welches vom Goldoxyd abzuleiten ist, verhalten sich die aus Goldmonoxyd und -oxydul erhaltlichen Stickstoffverbindungen; sie geben mit Salzsäure ebenfalls Goldchlorid, Salmiak und zwar unter Hinterlassung von metallischem Gold. — Goldoxydul Au_2O wird bereitet, indem man eine von überschüssiger Salzsäure freie Goldchloridlösung mit einer zur völligen Ausfällung des Goldes unzureichenden Lösung von Mercuronitrat in ganz verdünnter Salpetersäure versetzt und einige Minuten aufkocht. Das Oxydul zerfällt durch viertelstündiges Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure nach der Gleichung: $3\text{AuOH} + 3\text{HCl} = 2\text{Au} + \text{AuCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Nach Schottländer's Verfahren mittelst Oxalsäure analysirt zeigt das Oxydul scharf das Verhältniss von $\text{Au} : \text{O} = 2 : 1$; über Phosphorsäure getrocknet hat es die Formel $\text{Au}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$.

In Wasser vertheiltes Oxydul geht durch 1—2tägige Berührung mit concentrirtem Ammoniak in tiefschwarzes Sesquiauroamin $\text{NAu}_3 \cdot \text{NH}_3 + 4(?) \text{H}_2\text{O}$ über, welches sich durch viertelstündiges Kochen mit Wasser in Ammoniak und Flocken von Triauroamin $\text{Au}_3\text{N} + 5(?) \text{H}_2\text{O}$ verwandelt. Das trockene Sesquiauroamin explodirt nicht beim Reiben und verknistert mit einem heissem Draht berührt nur an den berührten Stellen. Aus Methylamin und Goldoxydul entsteht ein schwarzes, wenig explosives Diauromethylamin $\text{CH}_3 \cdot \text{NAu}_2$, welches durch viertelstündiges Kochen die Hälfte seines Stickstoffs abgibt (alsdann ist also $\text{Au} : \text{N} = 4 : 1$) [bezüglich der analogen Verbindungen $\text{NH}_3 \cdot \text{NJ}_3$ und NJ_2CH_3 vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 600 und 612]. — Goldmonooxyd AuO verwandelt sich durch mehrtägiges Stehen mit starkem Ammoniak ohne sein Aussehen zu ändern in explosives Sequihydraurylamin $\text{NH}_3 \cdot \text{N}(\text{AuOH})_3$; erwärmt man das Amin mit sehr verdünnter Salzsäure, so gehen nahezu $\frac{2}{3}$ des Goldes in Lösung und $\frac{1}{3}$ bleibt ungelöst: also liegt eine Oxydverbindung vor ($3 \text{AuO} + 6 \text{HCl} = \text{Au} + 2 \text{AuCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$); durch Kochen mit Wasser ballt sich Verbindung zu schwarzen Flocken zusammen und zeigt nur noch den halben Stickstoffgehalt gegen früher ($\text{Au} : \text{N} = 3 : 1$; Trihydraurylamin). Die aus Goldmonooxyd erhältliche (schwarze) Methylaminverbindung ist anscheinend $\text{CH}_3\text{N} \cdot (\text{AuOH})_2$ [gef. $\text{Au}/\text{N} = 2.10$]; sie giebt mit Wasser gekocht die Hälfte ihres Stickstoffs als Methylamin ab. — Goldoxyd, Au_2O_3 , liefert mit Ammoniak das bekannte Knallgold von der Formel $(\text{AuN} \cdot \text{NH}_3)_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$, — die Dumas fand und Verfasser bestätigt. Dagegen ist das aus Ammoniak und Goldchlorid AuCl_3 erhältliche Knallgold kein einheitliches Product, wie Dumas annahm, sondern ein Gemisch jenes Knallgoldes mit einer stickstoffhaltigen Chlorgoldverbindung; letztere ($\text{Cl} \cdot \text{Au} : \text{NH}$ Auriimidchlorid) lässt sich (nicht ganz rein) als gelber Niederschlag erhalten, wenn man zu Goldchloridlösung nur einige Tropfen Ammoniak fügt, so dass die Lösung noch stark gelb bleibt. Ganz gering wird der Chlorgehalt, und das Product nähert sich in seiner Zusammensetzung dem wahren Knallgold, wenn man die Goldchloridlösung in starkes Ammoniak eintröpfelt und die Flüssigkeit mit der Fällung eine Stunde lang kocht. Doch ist das aus dem Chlorid erhältliche Product stets gelb, während das aus dem Oxyd gewonnene olivengrün ist, aber im übrigen stimmen beide Präparate überein, mit Wasser gekocht geben sie wenig Ammoniak ab, mit verdünnter Salpetersäure verhalten sie sich ähnlich und werden viel explosiver; mit verdünnter Schwefelsäure gekocht nehmen sie unter Braunfärbung Schwefelsäure auf und die nun sehr explosive Substanz zeigt das Atomverhältniss $\text{Au} : \text{N} : \text{S} = 4 : 8 : 1$; $(\text{AuN}_2\text{H}_3)_2\text{H}_2\text{SO}_4$.

Das Knallgold wird $\text{NH}_2 \cdot \text{Au} : \text{NH}$ (Auridiamin) formulirt. — Prat's vermeintliches Goldoxyd AuO_2 erwies sich bei der Titration mittelst Oxalsäure (nach Schottländer) als Au_2O_3 . Verfasser bestreitet schliesslich die von Figuier behauptete Existenz einer Goldsäure; beim Kochen von Goldoxyd (oder -chlorid) mit Alkali soll nämlich nach Figuier Goldoxydul ausfallen und, nachdem man das Goldoxyd mit Säure abgeschieden hat, Goldsäure in Lösung bleiben. Verfasser zeigt nun, dass die ersterwähnte Fällung aus Goldmonoxyd besteht und in der Lösung nach Ausfällung des Goldoxyds mittelst Säure, nur Monoxyd, manchmal mit Sesquioxyd gemischt, enthalten ist.

Gabriel.

Ueber Silbernitrat von George Stillingfleet Johnson. (*Chem. News* 54, 75). Silberoxyd, welches mit Wasser bedeckt, längere Zeit der atmosphärischen Luft ausgesetzt war, hatte sich zum Theil in gelbe Krystalle verwandelt, die sich bei näherer Untersuchung als Silbercarbonat erwiesen. Beim Erhitzen werden dieselben erst dunkel, nahe der Rothgluth schmelzen sie und unmittelbar nachher findet unter Gasentwicklung Zersetzung statt. Auch das auf gewöhnliche Weise dargestellte, amorphe kohlen-saure Silber zeigt — entgegengesetzt früheren Beobachtungen — dasselbe Verhalten. Die oben beschriebenen Krystalle lassen sich auch erhalten, wenn man Wasser, in welchem sich Silbercarbonat aufgeschwemmt befindet, mit Kohlensäure sättigt, und das Filtrat der Verdunstung überlässt.

Freund.

Vorlesungsexperiment — Die eisensauren Salze von C. L. Bloxam (*Chem. News* 54, 43). Die gewöhnlichen Vorschriften eisensaures Kalium darzustellen sind zu einer Illustration in Vorlesungen wenig geeignet. Dasselbe kann leicht erhalten werden, indem man ein Stückchen Kaliumhydrat in eine Lösung von Eisenchlorid bringt, einige Tropfen Brom hinzufügt, und, wenn nöthig, gelinde erwärmt. Die entstandene tiefbraune Masse, welche sich in Wasser mit schön rother Farbe löst, hält sich mehrere Stunden, ohne Zersetzung zu erleiden. Chlorbaryum bringt in derselben einen purpurrothen Niederschlag von Baryumferrat hervor. Eine Lösung von eisensaurem Kalk wird erhalten, indem man etwas Eisenchlorid zu Chlorkalk hinzusetzt und mit Wasser kocht.

Freund.

Ueber die Wirkung verschiedener Farbstoffe auf das Verhalten des Bromsilbers gegen das Sonnenspectrum, II. Abhandlung von J. M. Eder (*Monatsh. f. Chem.* 7, 331—350). Im Anschluss an frühere Arbeiten (*diese Berichte* XIX, Ref. 233) hat Verfasser die sensibilisirende Wirkung einer sehr grossen Zahl von Farbstoffen untersucht und beschreibt ausführlich die Resultate.

Gabriel.

Ueber einige geeignete praktische Methoden zur Photographie des Spectrums in seinen verschiedenen Bezirken mit sensibilisirten Bromsilberplatten von J. M. Eder (*Monatsh. f. Chem.* 7, 429—454). Die Arbeit umfasst: 1. Photographien des Spectrums mit besonderer Berücksichtigung; a) des stärker brechbaren Theiles von Grün (Fraunh. Linie E) bis in das äusserste Ultraviolett; b) des weniger brechbaren Theiles vom Grün bis in das äusserste Roth. 2. Die photographischen Operationen bei der Herstellung von Spectrumphotographien. 3. Methoden zur Sensibilisirung der Bromsilbergelatine für einzelne Spectralbezirke. 4. Ueber die Eignung von Bromsilbergelatineplatten zu genauen Messungen. 5. Verwendbarkeit der mit Farbstoffen sensibilisirten Bromsilbergelatineplatten zu verschiedenen optischen und astronomischen Zwecken. 6. Erklärung der (dem Original beigegebenen) Lichtdrucktafeln nach Spectrumphotographien verschieden gestellter Bromsilbergelatineplatten. (Vergl. frühere Abhandlungen desselben Verfassers.)

Gabriel.

Organische Chemie.

Ueber die Vergleichung der Flüchtigkeit von Methylverbindungen in den verschiedenen Gruppen der negativen Elemente von Louis Henry (*Compt. rend.* 108, 603—606). »Bei gleichem Atomgewicht ist die Verminderung der Flüchtigkeit, welche durch Eintritt eines negativen Elements statt eines Wasserstoffs im Methan bewirkt wird, um so grösser, je negativer das betreffende Element ist und je mehr es sich demnach vom Wasserstoff entfernt.«

Gabriel.

Ueber die monohalogenisirten Acetonitrile von Louis Henry (*Compt. rend.* 108, 413—416). Jodacetonitril $\text{JCH}_2\text{.CN}$ entsteht quantitativ aus der Chlorverbindung durch Kochen mit alkoholischem Jodkalium als farblose, am Licht sich bräunende Flüssigkeit, welche zu Thränen reizt, schmerzhaft Brandwunden verursacht, sich nicht in Wasser löst, die Dichte 2.3065 bei 12° , den Siedepunkt $186\text{—}187^\circ$ zeigt, anscheinend mit Wasser zerfällt und mit Silbernitrat in Acetoxyacetonitril (*diese Berichte* XIX, Ref. 294) übergeht. Bromacetonitril wird aus der Jodverbindung mittelst Brom bereitet, ist dem vorigen im Verhalten ähnlich, hat die Dichte 1.7710 bei 12° und kocht bei

148—150°. »Die Nachbarschaft« des Stickstoffs und Halogens ist nach dem Verfasser von Einfluss auf die Flüchtigkeit, die ätzenden Eigenschaften und die Leichtigkeit, mit positiven Elementen zu reagieren (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 393).

Gabriel.

Beiträge zur Kenntniss der Wirkung des Aluminiumchlorids von Richard Anschütz (*Ann.* 235, 150—229, 299—341). Die wesentlichsten Resultate dieser umfangreichen Arbeit, bei welcher Verfasser von Eltzbacher, Angelbis, Klein, Immendorff und Romig unterstützt worden ist, sind bereits in *diesen Berichten* XVI, 622, 633, 1435; XVII, 165, 167, 169, 1039, 2816; XVIII, 662 und 657) mitgeteilt.

Gabriel.

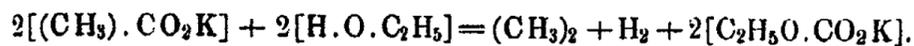
Ueber Wasserstoffentziehung mittelst Benzoylsuperoxyd von E. Lippmann (*Monatsh. f. Chem.* 7, 521—528.) Wird Benzol mit Benzoylsuperoxyd im Rohr auf 100—140° erhitzt, so erhält man Kohlensäure, Benzoesäure und etwas Diphenyl; letzteres ist nicht aus dem Benzol entstanden, da es auch auftritt, wenn man das Superoxyd für sich durch Hitze zerlegt. Aus Toluol wird durch das Superoxyd eine flüssige Verbindung $C_{14}H_{12}$ (Benzylidentolylen?) vom Siedepunkt 258—262° und der Dichte 1.0032 bei 18°, und aus *m*-Xylol eine Flüssigkeit $C_{16}H_{16}$ (Dixylylen) von dem Siedepunkt 260—270° und dem spec. Gewicht 0.9984 bei 22° erhalten.

Gabriel.

Ueber die Elektrolyse organischer Substanzen [II. Abhandlung] von J. Habermann (*Monatsh. f. Chem.* 7, 529—551.) [I. Abhandlung vergl. *diese Berichte* XIII, 2081]. Verfasser zeigt, dass bei der Elektrolyse von Lösungen nicht bloss das Wasser¹⁾, wie O. Connel (*Journ. pr. Chem.* 5 (1835); 25 (1842) behauptet hat, sondern auch andere Flüssigkeiten, die als Lösungsmittel erscheinen, sowie das Gekölte selbst durch den galvanischen Strom unmittelbare Zersetzung erleiden. I. Aethylalkohol (wasserfrei) und Schwefelsäure. In wechselnden Gemischen beider Substanzen wird durch den Strom am negativen Pol fast reiner Wasserstoff entwickelt; die Lösung enthält ausser unverändertem Alkohol hauptsächlich Aldehyd und schliesslich eine dem Aldehydharz ähnliche Substanz neben Aethylschwefelsäure. [Der Aldehyd ist entweder durch directe Zerlegung des Alkohols oder aber durch Wirkung des bei der Wasserzersetzung gebildeten Sauerstoffs entstanden.] II. Aethylalkohol und Natriumäthylat; diese Mischung ergab: Wasserstoff, Kohlensäure (als Carbonat), in Aether und Alkohol unlösliches Aldehydharz und in Aether und Alkohol lösliches Aldehydharz (einen dem Zimmtaldehyd ähnlichen Stoff ent-

¹⁾ Nach der zu Connel's Zeit geltenden Anschauung enthält absoluter Alkohol wie die anderen Oxydhydrate das Wasser fertig gebildet.

haltend). III. Aethylalkohol und Kaliumacetat liefern bei der Electrolyse: (ausser den secundären Producten Kohlensäure und etwas Essigäther) Wasserstoff, Aethan, äthylkohlen-saures Kali entsprechend dem Schema



IV. Methylalkohol und Kaliumacetat geben analog den sub III beschriebenen Resultaten methylkohlen-saures Kali u. s. w. V. Propyl- resp. Butylalkohol und Kaliumacetat: Beide Lösungen enthalten nur wenig Salz und leiten deshalb den Strom nur schwach; die Erscheinungen sind den sub III beschriebenen ähnlich, doch konnte das propyl- resp. butylkohlen-saure Kali nicht rein gewonnen werden.

Gabriel.

Untersuchung über die Hanfölsäure von A. Bauer und K. Hazura (*Monatsh. f. Chem.* 7, 216—229). Die Hanfölsäure wurde aus der Hanföls-Natronseife abgeschieden, von den festen Fettsäuren abgepresst, in das Ammonium-, dann Baryumsalz übergeführt, letzteres in Aether gelöst und durch Säure zersetzt. Sie zeigt die ihr zugeschriebenen Eigenschaften, hat die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_2$ und addirt 4 Brom. Sie zerfällt durch schmelzendes Aetzkali in Myristinsäure, Essigsäure und Ameisensäure [daneben etwas Azelaänsäure], Verfasser geben ihr daher vorläufig die Constitutionsformel $\text{CH}_2 : \text{C} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$. Durch Oxydation mit Permanganat (mit und ohne Wasser), mit Braunstein und Schwefelsäure, sowie mit Wasserstoffsperoxyd wurde aus der Hanfölsäure Azelaänsäure erhalten. Vermischt man dagegen die Hanfölsäure (30 g) in alkalischer Lösung (36 cc Kalilauge von der Dichte 1.27; auf 1½ L verdünnt) mit Kaliumpermanganat (1½ L 2 pCt. Lösung) bei 0° und lässt sie 12 Stunden stehen, so erhält man neben Butter- und Azelaänsäure (2 g) etwa 22 g wasserunlöslicher Säuren; letztere wurden durch Extrahiren mit Aether von unveränderter Hanfölsäure (ca. 10 g) befreit und der ätherunlösliche Rückstand durch Kochen mit der 2000fachen Wassermenge zerlegt in einen bei 133° schmelzenden, wasserunlöslichen Körper und eine bei 160° schmelzende schwerlösliche Säure; letztere, Sativinsäure, $\text{C}_{35}\text{H}_{62}\text{O}_{11}$, genannt, bildet seiden-glänzende Nadelchen, löst sich in Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, nicht in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Jodoform und bildet ein Kaliumsalz, $\text{C}_{32}\text{H}_{60}\text{O}_{11}\text{K}_2$, (Blättchen) mit 1 und ein Natriumsalz, $\text{C}_{32}\text{H}_{60}\text{O}_{11}\text{Na}_2$, mit 2 Molekülen Krystallwasser. Der Körper A hat die Formel $\text{C}_{32}\text{H}_{62}\text{O}_9$.

Gabriel.

Ueber Leinölsäure von Karl Peters (*Monatsh. f. Chem.* 7, 552—555). Verfasser fand die Leinölsäure, deren Baryumsalz er, um Zersetzung zu vermeiden, nicht mehrfach, sondern nur einmal aus Aether umkrystallisirte, dann in kaltem Aether löste und mit verdünnter Säure zersetzte, entsprechend der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ (nicht

[54*]

$C_{18}H_{36}O_2$) zusammengesetzt. Die neue Formel findet ihre Bestätigung darin, dass die Leinölsäure (10 ccm) durch 8—10stündige Digestion bei 200—210° mittelst 10 ccm Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und 5 g rothem Phosphor in eine Säure verwandelt wird, welche nach Befreiung von den letzten Resten Jod mittelst Natriumamalgam bei 69° schmilzt und mit Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$ übereinstimmt. Der Barytgehalt des Baryumsalzes der Leinölsäure entspricht ebenfalls der Formel $(C_{18}H_{31}O_2)_2 Ba$.

Gabriel.

Die nichtsauren Bestandtheile des Bienenwachses von Fr. Schwalb (*Ann.* 285, 106—129). Die Zerlegung des Bienenwachses wurde in ähnlicher Weise wie diejenige des Carnaubawachses (Stärke, *diese Berichte* XVII, Ref. 319) vorgenommen und ergab, dass ausser höheren Fettsäuren (davon im freien Zustande 5.21 pCt.) und Alkoholen auch Kohlenwasserstoffe vorhanden sind. Es wurden nämlich aus den in Petroleumäther leichter löslichen, nicht sauren Antheilen des Wachses 2 Kohlenwasserstoffe (Schmp. 60.5° und 68°) isolirt, welche mit Krafft's Normal-Heptacosan $C_{27}H_{56}$ und Normal-hentriacontan $C_{31}H_{64}$ allem Anschein nach identisch sind. Aus den in Petroleumäther schwerer löslichen Antheilen liessen sich abscheiden:

a) ein Alkohol vom Schmelzpunkt 85—85°5, welcher nicht die von Brodie gegebene Formel $C_{30}H_{62}O$ sondern mit grösserer Wahrscheinlichkeit die Formel $C_{31}H_{64}O$ besitzt [die Formel $C_{30}H_{62}O$ kommt dem Alkohol aus Carnaubawachs zu; doch ist es möglich, dass, wie das Verhältniss der Bestandtheile des Bienenwachses schwankt und von Gegend und Jahrgang abzuhängen scheint, so auch die Zusammensetzung der Bestandtheile variiren kann]. Der Alkohol geht durch Erhitzen mit Natronkalk auf 300° in die Säure $C_{31}H_{62}O_2$ über, welche in sternförmigen Nadeln vom Schmelzpunkt 88.5—89° krystallisirt und in heissem Methylalkohol, verdünntem Weingeist, kaltem Ligroin, Aether und Alkohol schwer löslich ist (ihr Bleisalz schmilzt bei 115—116°, ihr Silbersalz oberhalb 180°, ihr Magnesiumsalz bei 160° und ihr Kupfersalz gegen 190°, beide unter vorheriger Sinterung, ihr Methylester bei 71—71°5 (seidenglänzende Nadelchen), ihr Aethyl-ester bei 69.5—70° (verfilzte Nadelchen).

b) Cerylalkohol von der Formel $C_{27}H_{56}O$ oder auch $C_{28}H_{54}O$; die aus ihm erhältliche Säure $C_{27}H_{54}O_2$ oder $C_{28}H_{52}O_2$ schmilzt bei 78°5.

c) ein Alkohol $C_{25}H_{52}O$ oder $C_{24}H_{50}O$, welcher die Säure $C_{25}H_{50}O_2$ ($C_{24}H_{48}O_2$) vom Schmelzpunkt 75°5 liefert.

Gabriel.

Zwei neue Zuckerreactionen von Hans Molisch; (*Monatsh. f. Chem.* 7, 198—209). I. Reaction mit α -Naphthol und Schwefelsäure. 0.5—1 ccm der fraglichen Flüssigkeit werden in einem Probirrohr mit 2 Tropfen einer 15—20 pCt. alkoholischen α -Naphthollösung versetzt [die Lösung trübt sich durch etwas ausgeschiedenes α -Naphthol],

darauf das einfache oder doppelte Volumen conc. Schwefelsäure hinzugegossen und die Mischung geschüttelt: bei Gegenwart von Zucker tritt momentan eine tiefviolette Färbung ein; nachheriger Wasserzusatz bewirkt einen blauvioletten, in Kali mit goldgelber Farbe löslichen Niederschlag die nämliche Reaction zeigen Rohr-, Milch-, Trauben-, Fruchtzucker, Maltose (nicht Inosit, Mannit, Melampyrit, Querzit.) Auch Kohlenhydrate und Glycoside geben, da sie mit Schwefelsäure Zucker liefern, sogleich (Inulin) oder nach kurzer Zeit (augenblicklich beim Erwärmen) die nämliche Reaction, so Baumwolle, Gummi arabicum, Dextrin, Lichenin, Glycogen, Amygdalin, Aesculin u. s. w. (nicht Indican). 0.00001 pCt. ist nachweisbar. Von anderen Körpern zeigte, dieser Probe unterworfen, nur Vanillin ähnliche Färbung wie Zucker, doch löste sich der auf Wasserzusatz entstehende Niederschlag in Kali mit vorübergehend blaugrüner Farbe.

II. Reaction mit Thymol und Schwefelsäure; für sie gilt ebenfalls das sub I gesagte, doch ist die Färbung Zinnober-rubincarminroth. III. Mikrochemisches. Die Reactionen eignen sich zur Prüfung von Pflanzengeweben: bei Anwesenheit von Zucker tritt momentan oder nach 2 Minuten Röthung ein. Die Reaction ist ein sicherer Nachweis für Inulin (s. o.). IV. Der Zuckernachweis im normalen menschlichen Harn gelingt auf obige Weise selbst nach 300 facher, nicht mehr bei 400 facher Verdünnung, im diabetischen Harn dagegen noch bei 400 — 600 facher Verdünnung. Gabriel.

Untersuchung über die Zuckerreaction von Berthelot (*Compt. rend.* 108, 533—537). Aus Invertzucker hatten sich nach etwa 30 jährigem Stehen strahlige, kugelförmig gruppirte Krystalle abgeschieden, welche nach dem Trocknen auf Fliesspapier die Formel $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ aufwiesen. Sie werden bei 110° wasserfrei, vergähren vollständig, zeigen die Drehung $\alpha_D = + 32^\circ 2$ (auf wasserfreie Substanz bezogen) nach 48stündigem Stehen der Lösung bei 21° und sind eine Verbindung von Glucose mit Lävulose (5:1), welche durch Lösungsmittel zersetzt wird. Eine ähnliche Verbindung (3:1) hat Verfasser früher in Händen gehabt. Ferner gehört zu dieser Körperklasse eine Substanz, die Verfasser erhielt, als er das alkoholische Extract aus Baumwollsamenskuchen (vergl. Ritthausen, *diese Berichte* XVII, Ref. 323) zur Syrupdicke einengte und stehen liess; die resultirenden Krystalle erwiesen sich identisch mit Melitose. Letztere vergährt nun, wie Verfasser früher gefunden hat, nur zur Hälfte unter Hinterlassung von Eucalyn und lässt sich durch siedenden Alkohol in Raffinose und Eucalyn spalten indem ersteres schnell oder langsam auskrystallisirt und letzteres in Lösung bleibt. Melitose ist also eine Verbindung von Raffinose und Eucalyn. Gabriel.

Ueber Mannit im Cambialsaft der Fichte von J. Kachler (*Monatsh. f. Chem.* 7, 410—415). Aus dem Cambialsaft der Fichte hat Verfasser ausser einem gelblichen Pulver, welches aus Manganoxydul, Magnesia und Oxalsäure bestand, Mannit isolirt; Die Mutterlauge von letzterem zeigte starkes Reductionsvermögen welches wahrscheinlich durch Traubenzucker bedingt ist, der ganz oder theilweise durch Spaltung des Coniferins entstanden sein könnte. Nitromannit schmilzt nach längerem Trocknen in vacuo bei 110—120° und erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch.

Gabriel.

Zur Kenntniss der Kohlenhydrate [I. Abhandlung] von M. Hönig und St. Schubert (*Monatsh. f. Chem.* 7, 455—483). [Mit 1 Tafel.] Im Anschluss an ihre früheren Untersuchungen (*diese Berichte* XVIII, Ref. 614) berichten Verfasser über Dextrine, d. h. Körper von der Formel $C_6H_{10}O_5$, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure unter verschiedenen Bedingungen (Temperaturen) aus Cellulose, Stärke und Traubenzucker entstehen. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass man auf je 1 g des Kohlenhydrats 2 ccm concentrirte Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Stunde bei der betreffenden Temperatur wirken liess, dann die verriebene Masse in die 8—10fache Menge absoluten Alkohol goss, die filtrirte Lösung nach 12—24 stündigem Stehen filtrirte, und die inzwischen zur Abscheidung gelangten Aethersäuren (niedrigen Grades) auf dem Papierfilter mit absolutem Alkohol auswusch und dann zur völligen Entsäuerung mit absolutem Alkohol 1—2 Stunden am Rückflusskühler kochte. Die bei höheren Temperaturen erhaltenen, hygroskopischen Producte wurden über Schwefelsäure getrocknet und aufbewahrt. Die Resultate ergaben sich aus folgenden (abgekürzten) Tabellen, in welchen R_1 = Menge Kupferoxyd, die von 1 g Substanz reducirt wird, T° = Entstehungstemperatur, und J = Jodreaction bedeuten:

Cellulose					Stärke			
T°	Lösl.	$[\alpha]_D$	R	F	T°	$[\alpha]_D$	R	F
3	nicht	6.4°	—	blau	5—9	190.18°	—	blau
13	schwer	38.45°	—	blau-viol.	5	180.95°	—	roth-viol.
25	»	47.67°	0.1344	—	8—10	178.87°	0.0443	blau-viol.
29—30	»	48.16°	0.1221	viol.-roth	10—12	175.61°	0.0465	blau-roth
30	leicht	64.07°	0.1020	—	»	171.36°	0.0520	—
38	»	121.65°	0.0745	—	25—30	145.36°	0.0595	—
38—40	»	127.72°	0.0467	—	30—35	133.70°	0.0602	—

Traubenzucker			
T°	[α] _D	R	J
5—10	88.33°	—	keine
10	90.86°	0.1206	
14	110.33°	0.0874	
20—23	119.04°	0.0740	
30—33	123.66°	0.0700	
35	126.25°	0.0629	
35	138.64°	—	

Ferner ist zu bemerken, dass, während die bei sehr niederen Temperaturen dargestellten Aethersäuren sich gelatinös abscheiden, die bei höheren Temperaturen erhaltenen unter dem Mikroskop Kugelform (nicht »Scheibchen«, wie l. c. angegeben) zeigen, und zwar sinkt die Grösse der Kügelchen, je höher die Entstehungstemperatur des Productes ist; auch die Dextrine selber kann man in kugeligen resp. maulbeerartigen Gebilden erhalten (siehe die dem Original beigegefügte Tafel). Verfasser halten die aus den 3 Kohlehydraten schliesslich entstehenden »End«-Dextrine für identisch. Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Crotonaldehyd von S. Zeisel (*Monatsh. f. Chem.* 7, 359—370). Lässt man Chlor in der Kälte und im Dunkeln auf Crotonaldehyd wirken, so entsteht Dichlorbutyraldehyd, $C_4H_5Cl_2O$; leitet man nun weiter Chlor hindurch im Tageslicht und ohne Kühlung, indem man schliesslich auf dem Wasserbad erhitzt, so bildet sich eine bei 67.5—71° unter 30 mm und bei 163.3—164.3° unter 747 mm Druck siedende Verbindung, $C_4H_5Cl_3O$, welche ihrem Verhalten zufolge α - β -Dichlorbutyrylchlorid, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot COCl$, darstellt. Sie setzt sich nämlich beim Stehen mit Wasser zu α - β -Dichlorbuttersäure [Siedepunkt 132—133° (corr.) unter 27 mm Druck; Nadeln und Prismen vom Schmelzpunkt 57—59°] und mit Methylalkohol zum α - β -dichlorbuttersaurem Methyläther [Siedepunkt 82.7—85.7° (174—180°) unter 28 mm (gewöhnlichem) Druck; Dichte bei 0° 1.2809, 18.3° 1.2614, 41.1° 1.2355] um; die Stellung der beiden Chloratome ist dadurch nachgewiesen, dass sich die Dichlorbuttersäure durch Kalilauge in α - und β -Chlorcrotonsäure überführen liess. Gabriel.

Zur Kenntniss einiger cholinartiger Verbindungen von Ladislaus Niemitowicz (*Monatsh. f. Chem.* 7, 241—254). Leitet man trockenes Trimethylamin in Monochloraceton ein, welches in

30 Theilen trockenem Aether gelöst und stark abgekühlt ist, so fallen Kryställchen aus, welche man nach mehrstündigem Stehen der Flüssigkeit absaugt, mit trockenem Aether wäscht und im Vacuum trocknet. Die neue Verbindung, Koprinchlorid, ist zerfliesslich, krystallisirt sehr langsam aus Methyl- und Aethylalkohol, giebt Fällungen mit phosphormolybdän- und phosphorwolframsaurem Natron, Tanninlösung (weiss), Jodjodkalium (braunroth), Jodwismuthkalium (ziegelroth) und Bromwasser (gelb), liefert ein Platinsalz, $[\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$, in gelbrothen, monoklinen Krystallen und Goldsalz, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{ONCl} + \text{AuCl}_3$, in lichtgoldgelben, bei 139.5° schmelzenden Nadeln und zeigt eine derjenigen des Curare sehr ähnliche Giftwirkung. — Aus Trimethylamin und Dichlorhydrin stellte Verfasser 2 Verbindungen, Sepinchlorid und Aposepynchlorid, dar: 6 g Dichlorhydrin und Trimethylamin (aus 4 g Chlorhydrat) werden in trockenem Aether 48 Stunden im Wasserbad erhitzt; die nach dem Erkalten resultirende Krystallmasse enthält beide neuen Verbindungen und zwar vorwiegend Sepinchlorid; wendet man dagegen Trimethylamin im Ueberschuss an, so bildet sich vorwiegend Aposepynchlorid. Beide Körper lassen sich durch ihre Gold- oder Platinsalze von einander trennen: das Platinsalz des Sepinchlorids, $[\text{C}_3\text{H}_6\text{ClO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{PtCl}_4$, ist kaum löslich in kaltem Wasser und bildet lichtgelbe Krystallschuppen; das Platinsalz des Aposepynchlorids, $\text{C}_3\text{H}_6\text{ON}_2(\text{ClH}_3)_6\text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in morgenrothen Tafeln. Die Goldverbindung des Sepinchlorids, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ClON} \cdot \text{AuCl}_3$ (Krystalltafeln vom Schmelzpunkt $159-162^\circ$), ist leicht löslich, während diejenige des Aposepynchlorids, $\text{C}_9\text{H}_{24}\text{ON}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{AuCl}_3$, ein schwer lösliches, gelbes Krystallpulver bildet. Beide Verbindungen geben die Alkaloidreactionen und sind physiologisch weniger wirksam als Koprinchlorid. Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Brom und Wasser auf die α -*m*-Isocymolsulfosäure und über die Constitution der α - und β -*m*-Isocymolsulfosäure von Werner Kelbe und N. v. Czarnomski (*Ann.* 285, 272—299). Die Resultate vorliegender Arbeit sind von den Verfassern theilweise in diesen Berichten XVII, 1746, mitgetheilt. Nachzutragen ist folgendes. Derivate des β -Brom-*m*-isocymolsulfosäure (vergleiche diese Berichte XV, 39): $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{BrSO}_3)_2\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$ (Nadelchen); $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{BrSO}_3)_2\text{Ba}$ (Blättchen); $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{BrSO}_3)_2\text{Cu} + 4\text{H}_2\text{O}$ (grüne Blättchen); $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{BrSO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ (seidenglänzende Nadeln); Amid, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{BrSO}_2 \cdot \text{NH}_2$ (Blättchen und Nadeln vom Schmelzpunkt 162°). α -Bromisocymolsulfosäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{BrSO}_3\text{H}$ (vergl. ebend. und XVII, 1746), schmilzt bei 126° ; Derivate: $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{BrSO}_3)_2\text{Ba} + 7\text{H}_2\text{O}$ (zu Warzen gruppirte Nadeln); $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{BrSO}_3)_2\text{Cu} + 7\text{H}_2\text{O}$ (grüne Warzen); $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{BrSO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$

(Nadeln); $C_{10}H_{12}BrSO_3Na + 2H_2O$ (Nadeln); Amid, $C_{10}H_{12}BrSO_2 \cdot NH_2$ (Nadeln vom Schmelzpunkt 170.5°). Reines α -Bromisocymol siedet bei 225° (uncorr.) (nicht $233-235^\circ$). Dibromcymol entsteht auf dieselbe Art wie die vorangehende Verbindung, d. s. durch Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der α -Bromcymolsulfosäure, ist ein schwachgelbes Oel, und siedet bei $272-274^\circ$ (uncorr.). — Constitution der beiden Bromisocymole und ihrer Derivate (bezügl. des α -Brommeta-Isocymols vergl. l. c. 40 und 41). β -Bromcymol, welches aus reinem β -Brom-*m*-isocymolsulfosaurem Kalium mit überhitzten Wasserdampf (*diese Berichte* XIX, 92) abgespalten worden war, ist farblos, siedet bei 224° , riecht schwächer als die α -Verbindung und wird durch 18stündige Digestion mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure + 4 Vol. Wasser) bei $130-135^\circ$ zu Brom-*m*-toluylsäure (krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt $152-153^\circ$) oxydirt. Letztere hat die Constitution $CH_3 : CO_2H : Br = 1 : 3 : 4$ (also β -Bromcymol: $CH_3 : C_3H_7 : Br = 1 : 3 : 4$), denn sie ist identisch mit der wie angegeben constituirten Säure Jacobsen's (unrein bei $140-145^\circ$ schmelzend), und ausserdem wird sie bei weiterer Oxydation die auch aus β -Bromisocymol erhältliche Bromisophtalsäure übergeführt.

Der Uebersicht halber seien die Constitutionsformeln der besprochenen Verbindungen zusammengestellt:

		α -Reihe	β -Reihe
Bromtoluylsäuren	$CH_3 : CO_2H : Br$	1 : 3 : 6	1 : 3 : 4
Bromcymole . . .	$CH_3 : C_3H_7 : SO_3H$	1 : 3 : 6	1 : 3 : 4
Cymolsulfosäuren		1 : 3 : 6	1 : 3 : 4
Bromcymolsulfosäuren	$CH_3 : C_3H_7 : SO_3H : Br$	1 : 3 : 4 : 6	1 : 3 : 6 : 4
Dibromcymol . .	$CH_3 : C_3H_7 : Br : Br$	1 : 3 : 4 : 6	= 1 : 3 : 6 : 4
Brom- <i>i</i> -phtalsäure	$CO_2H : CO_2H : Br$	1 : 3 : 6	= 1 : 3 : 4.

Gabriel.

Zur Gewinnung des Indols aus Derivaten des *o*-Toluidins von J. Mauthner und W. Suida (*Monatsh. f. Chem.* 7, 230—240). Im Hinblick auf Aimé Pictet's Schlussbemerkung (*diese Berichte* XIX, 1063) theilen Verfasser folgendes mit. Mit weit günstigerem Resultate als aus Anilinderivaten wird aus gewissen *o*-Toluidinderivaten durch Destillation mit Zinkstaub Indol erhalten; zu derartigen *o*-Toluidinabkömmlingen gehören die nachstehend beschriebenen. Aethylenditolylamin $C_{16}H_{20}N_2$ vom Schmelzpunkt $75-76^\circ$ bildet rhombische Tafeln, löst sich fast gar nicht in Wasser, und leicht in Eisessig; es entsteht aus Aethylenbromid und -*o*-Toluidin gleichzeitig mit Diäthylenditolylidiamin $C_{18}H_{22}N_2$, welches schwerer alkohollöslich ist als jenes, das in Nadeln vom Schmelzpunkt $170-171^\circ$ anschießt. Oxal-*o*-toluid wird aus 20 g *o*-Toluidin und 13.6 Oxalsäureäther erhalten

und krystallisirt aus Alkohol in weissen, bei 180—190° schmelzenden Schuppen. Oxal-*o*-toluidinsäure $C_9H_9NO_3 + H_2O$ lässt sich durch Digestion bei 180—190° aus 30 g äthyloxalsaurem Kalium und 25 ccm *o*-Toluidin bereiten, schießt aus heissem Wasser in Nadeln an, löst sich ziemlich leicht in Alkohol, schwieriger in Aether und Chloroform und gar nicht in Wasser, schmilzt bei 136—137°, zersetzt sich jedoch schon durch längeres Erhitzen auf 100—110° (Calciumsalz: Nadeln; $(C_9H_8NO_3)_2Ba + H_2O$, Nadeln; $C_9H_8NO_3Ag$, Blättchen); günstiger als durch Zinkstaubdestillation der freien Säure gestaltet sich die Indolansbeute, wenn man das Bariumsalz der Säure calcinirt; neben dem Indol tritt u. A. Di-*o*-tolylharnstoff auf.

Gabriel.

Ueber das Verhalten einiger Diazo- und Diazoamidverbindungen von O. Wallach (*Ann.* 285, 233—255). Die wichtigsten Resultate vorliegender Arbeit, welche auf Veranlassung des Verfassers von Karl Stalars ausgeführt wurde, seien vorausgeschickt. Die Diazoverbindungen der monacetylrten Diamine (vergl. Wallach, *diese Berichte* XV, 2825 und später) setzen sich im trockenem Zustande mit Acetanhydrid direct in acetylrte Phenole um (Austausch von $(N_2Br)^I$ gegen $(O.C_2H_3O)^I$). Die nämlichen Diazoverbindungen paaren sich mit Nitroäthan zu gemischten Azoverbindungen (vergl. auch V. Meyer, *diese Berichte* VIII, 751 u. s. w.) und mit Aminen der Fettreihe zu Diazoamidverbindungen, ähnlich wie nach Baeyer und Jaeger aus Diazobenzol und Dialkylamin resp. Piperidin die Verbindung $C_6H_5.N_2N(C_2H_5)_2$ resp. $C_6H_5.N_2N.C_3H_7$ entsteht; namentlich die mit secundären Aminen erhältlichen Diazoamidverbindungen zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit und vielfach auch durch Krystallisationsvermögen aus und eignen sich zu interessanten Umsetzungen: so werden sie z. B. durch Salzsäuregas in das salzsaure Diazosalz und das salzsaure secundäre Amin zerlegt und zerfallen mit concentrirten Halogenwasserstoffsäuren ziemlich glatt nach der Gleichung: $RN_2NR'' + 2HX = RX + N_2 + NH_2R''X$ [$X = Cl, Br, J$]. — Benzoldiazopiperidid $C_6H_5.NC_5H_{10}$ (Schmelzpunkt 43°) giebt mit Halogenwasserstoffsäuren erwärmt Chlor-, Brom- resp. Jodbenzol und mit Schwefelsäure Phenol. Toluol-*p*-Diazopiperidid $C_{12}H_{17}N_3$ (Prismen vom Schmelzpunkt 41°) geht mit 2 Molekülen Salzsäuregas eine sehr lockere Verbindung ein, und liefert analog der vorigen Verbindung *p*-Chlor-, Brom- und Jodtoluol und Kresol. Toluol-*o*-diazopiperidid (ein Oel) verhält sich wie die *p*-Verbindung. *o*-Nitrotoluol-*p*-diazopiperidid (Oel; aus Nitrotoluidin vom Schmelzpunkt 77.5°). *p*-Nitrotoluol-*o*-diazopiperidid, aus Nitrotoluidin vom Schmelzpunkt 107°, schöne bei 50—51° schmelzende Krystalle. Nitrobenzol-*m*-diazopiperidid, Benzol- und Toluol-*p*-diazoconiin sind Oele. — Acet-*p*-toluidin-diazo-

bromid [$\text{CH}_2 : \text{N}_2 \text{Br} : \text{NH C}_2 \text{H}_3 \text{O} = 1 : 2 : 4$] aus Acetoluyldiamin, Bromwasserstoffsäure und Natriumnitritlösung als gelber Niederschlag entstehend, ist beständig, explodirt bei schnellem Erhitzen und giebt 1) mit 4 Theilen Essigsäureanhydrid verdünnt: Diacetamidokresol vom Schmelzpunkt $132^{\circ} 5$ (nicht $137-138^{\circ}$, wie *diese Berichte* XVII, 610 angegeben); 2) mit je 1 Molekül Nitroäthan und Natriumalkoholat: Acet-*p*-toluidindiazonitroäthan, $\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7 \text{H}_6 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_2 \text{H}_4 \text{NO}_2$, rothe bei 143° schmelzende Nadeln; 3) mit Diäthylaminlösung: Acet-*p*-toluidin-*o*-diazodiäthylamid Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkte 108° ; 4) mit Piperidin: Acet-*p*-toluidin-*o*-diazopiperidid leicht in Aether und Alkohol, wenig in Petroläther löslich, bei 154° schmelzend. Letztgenanntes Piperidid wird durch Salzsäuregas in Acet-*p*-toluidindiazochlorid (aus der alkoholischen Lösung ausfallend) und in Piperin gespalten, während es beim Erwärmen mit concentrirter Chlor- resp. Bromwasserstoffsäure in *o*-Chloracet-*p*-toluidin (Nadeln vom Schmelzpunkt 105°) resp. Bromtoluidin zerfällt. (Vergl. das folgende Referat.) Gabriel.

Ueber einen Weg zur leichten Gewinnung organischer Fluorverbindungen von O. Wallach (*Ann.* 235, 255—271). Diazamidoverbindungen mit Fettresten, wie Benzoldiazopiperidid u. s. w. (vergl. die vorangehende Arbeit) setzen sich mit Fluorwasserstoffsäure reichlich zu Fluorverbindungen um. So wird Fluorbenzol erhalten, wenn man je 10 g trockenem Benzoldiazopiperidid mit 20—30 cc concentrirter Flusssäure in einem halben Literkolben übergiesst; selbiger steht durch einen gut gekühlten Schlangenkühler mit einem Recipienten in Verbindung, aus welchem ein Glasrohr auf dem Boden eines Glasscyinders 1 cc tief unter Quecksilber mündet; über dem Quecksilber steht eine Wasserschicht. Die Reaction tritt von selbst ein oder wird durch gelindes Erwärmen hervorgerufen, und verläuft sehr rapid, so das das Fluorbenzol grossentheils sich in dem Recipienten ansammelt; nach dem Waschen mit Natronlauge und Trocknen mit Chlorcalcium siedet die Substanz bei $84-85^{\circ}$ (Paternò) und hat die Dichte 1.024 bei 20° . Die Ausbeute beträgt 40 g aus 100 g Anilin. *p*-Fluortoluol (aus je 20—25 g Toluoldiazopiperidid in demselben Apparat aber ohne Recipient und unter Rückflusskühlung bei $116-117^{\circ}$ (nach Paternò bei 114°), hat die Dichte 0.992 bei 25° , riecht benzonitrilähnlich und wird zu *p*-Fluorbenzoesäure oxydirt. *p*-Fluornitrobenzol, aus Nitrobenzol-*p*-diazopiperidid [goldgelbe, bei 97° schmelzende Krystalle] erhältlich, siedet bei $204-206^{\circ}$, schmilzt bei $23-24^{\circ}$, hat die Dichte 1.326 (geschmolzen), riecht nach bitteren Mandeln und ist schwerer als Wasser; es bildet sich ferner anscheinend neben der *o*-Verbindung (Oel) beim Nitriren von Fluorbenzol. *m*-Fluoranilin $\text{C}_6 \text{H}_4 \text{F} \cdot \text{NH}_2$ wird aus Acetamidobenzol-*m*-

diazopiperidid [spitze, bei 100—101° schmelzende Prismen] als ein dem Anilin ähnlich riechendes Oel gewonnen. *p*-Fluoranilin gewinnt man durch Reduction des *p*-Nitrofluorbenzols mit Stannochlorid und Salzsäure in alkoholischer Lösung als ein bei 185—189° siedendes Oel, welches sich in Wasser etwas löst, wie Anilin riecht und die Dichte 1.153 bei 25° zeigt; seine Salze und die Acetverbindung krystallisiren. — Durch Eintritt von Fluor für Wasserstoff wird der Siedepunkt der Verbindungen sehr wenig, das specifische Gewicht aber sehr erheblich verändert. — Aus diazotirter Sulfanilsäure, Natron und Piperidid wurde die Verbindung $\text{NaSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10}$ [atlasglänzende Blättchen] und aus diazotirtem Beuzin u. s. w. $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{N}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10})_2$ (gelbliche Krystalle) erhalten, welche sehr leicht in Fluordiphenyl übergeht.

Gabriel.

Ueber die Oxydation des Diphenylamins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung von Ernst v. Bandrowski (*Monatsh. f. Chem.* 7, 375—382). 10 g Diphenylamin mit 1 L 10procentiger Natronlauge erwärmt und allmählich mit je 25 ccm 4procentiger Chamäleonlösung (zusammen 37—39 g Salz) versetzt, geben eine Braunsteinfällung, welcher durch Aether eine amorphe braune, und durch Alkohol eine krystallinische Materie entzogen wird. Letztere bildet nach der Reinigung braungelbe Spiesse vom Schmp. 175—180°, löst sich leicht in Aether, Chloroform, Benzol, wenig in kaltem Weingeist, nicht in Wasser und ist Diphenylazophenylin $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \text{NC}_6\text{H}_5 \end{cases}$ = $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$. Der Körper wird durch Salpetersäure zu Chinon oxydirt, und in alkoholisch-alkalischer Lösung durch Zinkstaub in $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2$. Diphenylphenylendiamin [$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$], verwandelt, welches silberglänzende Blättchen darstellt, bei 127—129° schmilzt, bei hoher Temperatur unter nicht geringer Zersetzung destillirt, und sehr wenig in Ligroin, leicht in den anderen üblichen Mitteln löslich ist; es zeigt dieselben Reactionen und liefert denselben Nitrosokörper wie Calm's Diphenyl-*p*-phenylendiamin vom Schmp. 152° (*diese Berichte* XVI, 2807 f.), unterscheidet sich jedoch andrerseits von letzterem durch Schmelzpunkt (127—129°) und durch Zersetzlichkeit beim Destilliren; ferner wird es an der Luft gelb und in alkoholischer Lösung durch Salzsäure, Schwefelsäure etc. allmählich blau. Verfasser glaubt daher, dass der von ihm bereitete Körper $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2$ vielleicht ein Gemisch Diphenyl-*p*- und -*o*-phenylendiamin ist. — Das Diphenylazophenylin lässt sich mit 14 pCt. Ausbeute (d. h. doppelt so viel als bei obigem Verfahren) durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und Diphenylamin bereiten.

Gabriel.

Zur Kenntniss des Claus'schen Dichinolins von G. Jellinek (*Monatsh. f. Chem.* 7, 351—358). Verfasser hat das Claus'sche, durch Einwirkung von Anilin auf salzsaures Chinolin erhaltene ver-

meintliche Dichinolin $C_{13}H_{14}N_2$ (*diese Berichte* XIV, 1939) weiter gereinigt (durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Benzol und wiederholte Abscheidung aus dem Chlorhydrat) und dabei gefunden, dass nicht Dichinolin, sondern Amidophenylchinolin $C_{15}H_{12}N_2$ vorliegt. Dasselbe schmilzt bei 136° (unc.), löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln, nicht in kaltem, nicht unerheblich in heissem Wasser (Reinigungsmethode), stellt farblose, haarfeine Nadeln dar, giebt die Salze: $C_{15}H_{12}N_2 \cdot 2HCl$ (feine Nadeln), $C_{15}H_{12}N_2 \cdot CH_3J$ (rothgelbe Nadeln vom Schmp. 220°) und liefert bei der Oxydation keine Dipyridintetracarbonsäure (vergl. 1c), sondern 3 Säuren, deren eine gewiss Chinolinsäure ist.

Gabriel.

Notiz über die *m*-Chinolinbenzocarbonsäure von Zd. H. Skraup und Ph. Brunner (*Monatsh. f. Chem.* 7, 519–520). Verfasser haben die genannte Säure (*diese Berichte* XIX, Ref. 442; Tortelli ebend. 548) neuerdings in sehr kleiner Menge bei Darstellung von Anachinolinbenzocarbonsäure aus *m*-Amidobenzoësäure, Glycerin etc. (*diese Berichte* XIV, 2263) aufgefunden.

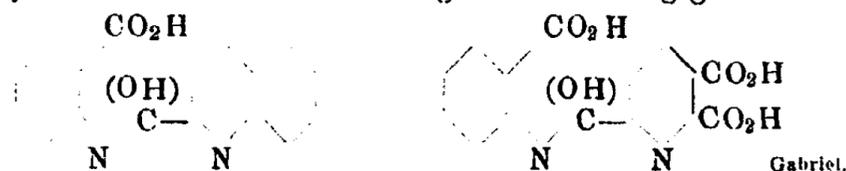
Gabriel.

Zur Constitution des α -Dichinolins von H. Weidel und H. Strache (*Monatsh. f. Chem.* 7, 280–307). Vorliegender Untersuchung zufolge ist Weidel's α -Dichinolin (aus Chinolin und Natrium) als (Pya-Pya)-Dichinolyll, $C_6H_4 : C_3H_2N^a - ^aNC_3H_2 : C_6H_4$, aufzufassen. — 10 g des betreffenden Dichinolylls, in 500 ccm heisser Essigsäure gelöst, werden durch allmählichen Zusatz von 65 g Permanganat in 1 L siedendem Wasser oxydirt. Die dabei entstandene Fällung (A) enthält ausser Braunstein eine Säure (B), welche zurückbleibt, wenn man den in Wasser vertheilten Niederschlag mit Schwefelsäure behandelt. Das Filtrat von (A) (samt Waschwässern) wird im Kohlensäurestrom eingedampft, wobei sich krystallinische Abscheidungen (C) bilden; das Filtrat von (C) liefert nach völliger Verjagung der Essigsäure eine Krystallmasse, aus welcher Chinaldinsäure und Anthranilsäure isolirt werden können. Die Säure (B) Kyklothraustinsäure¹⁾, $C_{17}H_{12}N_2O_3$, stellt gereinigt wollige Krystallnadeln dar, ist nicht in Wasser, leicht in heissem Eisessig, schwierig in den übrigen üblichen Lösungsmitteln löslich, schmilzt bei 252° (unzersetzt), ist einbasisch (Calcium- und Baryumsalz bilden verfilzte Nadeln und enthalten Krystallwasser) und liefert mit Essigsäureanhydrid erwärmt ein Anhydrid, $C_{17}H_{10}N_2O_2$, welches bei 196° schmilzt und in Benzol etc. leicht löslich ist.

Durch Oxydation einer alkalischen Lösung der Säure mit Kaliumpermanganat erhält man Pyridylanthrilsäure, $C_{15}H_{10}N_2O_7$, welche durch Ueberführung in das Silbersalz abgeschieden, aus sulphetersäure-

¹⁾ Κύκλος Ring. *ἤπειρος* gesprungen.

haltigem Wasser in feinen Krystallblättchen anschießt, bei 265—266° (uncorr.) unter Schäumen schmilzt und durch weitere Oxydation langsam in Isocinchomeron- und Anthranilsäure übergeht. Die Masse (C) ist wesentlich α -Oxyisocinchomeronsäure, $C_7H_5NO_5$ (glasglänzende Krystalle), die bei 280° dunkel wird, bei 287—289° schmilzt, in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich ist und die Salze, $C_7H_3Ag_2O_5N$, und $C_7H_3BaO_5N$ (Nadeln), bildet; da diese Säure durch Erhitzen mit Eisessig (200°) Kohlensäure abspaltet (Pyridindicarbonsäure, welche ein Carboxyl in α -Stellung enthalten, spalten dies ab) und in eine als α -Oxynicotinsäure zu betrachtende Säure [Schmp. 256° uncorr.; wenig in kaltem Wasser löslich; $C_6H_4AgNO_3$ (Nadeln)] übergeht, welche beim Erhitzen in Kohlensäure und α -Oxypyridin zerfällt, so formulieren Verfasser die α -Oxyisocinchomeronsäure folgendermaassen: $N:OH:COOH:COOH = 1:2:3:6$. — Die Entstehung der verschiedenen Oxydationsproducte des Dichinolyls, welche sämmtlich in α -Stellung substituirte Pyridin- etc. Chinolinabkömmlinge sind, wird nur verständlich, wenn man Letzterem die Pya-Pya-Stellung zuschreibt. Der Kyklothraustinsäure resp. der Pyridin-anthrylsäure werden demnach die folgenden Formeln gegeben:



Zur Kenntniss einiger Dichinolylverbindungen von H. Weidel und Gläser (*Monatsh. f. Chem.* 7, 308—330). Verfasser haben durch Einwirkung anhydridhaltiger Schwefelsäure auf (Pya-Pya) Dichinolyl (vergl. vorangeh. Referat) 3 Sulfosäuren erhalten: nämlich α -Mono-, α -Di- und β -Disulfosäure. Die α -Monosäure entsteht als Hauptproduct, wenn man auf 100 Theile Dichinolyl 350 Theile einer Mischung von Vitriolöl und Schwefelsäureanhydrid (20:1) auf 180 bis 190° 18—20 Stunden erhitzt; die α -Disulfosäure bildet sich fast ausschliesslich auf ganz analoge Weise, wenn man die Säuremischung 4:1 statt 20:1 anwendet, und zur Bereitung der β -Disulfosäure wird die Mischung 1:1 benutzt und die Digestion im geschlossenen Rohr vorgenommen. Das Reactionsproduct wird in Wasser gegossen und die dabei entstandene krystallinische Ausscheidung (A) von der Lauge (B) abgesogen. Man löst (A) in Ammoniak, fällt die vorhandene Schwefelsäure mit Baryt und den Ueberschuss des letzteren mit Kohlensäure, kocht die filtrirte Lösung bis zur Vertreibung des Ammoniaks, verdünnt und fällt heiss mit Bleiacetat: Dadurch entsteht eine Fällung (C); das Filtrat von (C) giebt mit Bleiessig bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt einen Niederschlag (D) und im Filtrat davon ruft Ammoniak eine Abscheidung (E) hervor. Jede dieser Bleifällungen

wird durch Ammoniumcarbonat ins Ammoniumsalz übergeführt und durch 3—4malige Wiederholung der vorher beschriebenen Operationen gereinigt. Man erhält aus (C) die α -Monosulfosäure, aus (D) die α -Disulfosäure und aus (E) die β -Disulfosäure. Mit (B), welches hauptsächlich die letzte Säure enthält, wird eine ähnliche Trennung vorgenommen. α -(Pya-Pya)-Dichinolylsulfosäure besteht aus im Wasser nahezu unlöslichen, mikroskopischen Nadeln; $C_{18}H_{11}N_2SKO_3 + 2H_2O$ [Nadeln]; $C_{18}H_{11}N_2SO_3Cu + H_2O$ [gelblichgrüne Fällung]. Die Lösung des Kaliumsalzes wird nach Zusatz von Kali (6—7 Theile) eingedampft und auf 200° erhitzt: man erhält α -Oxydichinolyl $C_{18}H_{12}N_2O$, welches aus Xylol in gelblich weissen, anscheinend monoklinen Krystallen anschießt, sich nicht in Wasser, schwer in den üblichen Mitteln löst, bei 208° (unc.) schmilzt und beim Erhitzen sich partiell verflüchtigt [$C_{18}H_{11}N_2OK + H_2O$ rothgelbe Blättchen, $(C_{18}H_{11}N_2O)_2Pb$ gelbe, mikroskopische Blättchen]; das Acetylproduct $C_{18}H_{11}N_2O \cdot C_2H_3O$ bildet Nadeln vom Schmp. $156—157^\circ$ und ist löslich in den üblichen Mitteln, aber nicht in Wasser. (Pya-Pya)-Dichinolyl- α -disulfosäure ist identisch mit der früher von Weidel bereiteten; [$C_{18}H_{10}N_2(SO_3K)_2 + 5H_2O$ lichtbläulichgrüne Kryställchen]; sie wird durch Kali (in analoger Weise wie bei der Monosulfosäure angegeben) in α -Dioxydichinolyl $C_{18}H_{12}N_2O_2$ verwandelt, welches nur in heissem Xylol, fast garnicht in den anderen üblichen Mitteln löslich ist, bei 239° (unc.) schmilzt und folgende Verbindungen liefert: mit concentrirter Salzsäure: $C_{18}H_{12}N_2O_2 \cdot 2HCl$ hellgelbe, bei $290—292^\circ$ schmelzende Nadeln; mit sehr verdünnter Säure: $C_{18}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$ gelbe Nadeln; $C_{18}N_{12}N_2O_2 \cdot H_2PtCl_6$ [röthlichgelbe Blättchen]; $C_{18}H_{10}N_2O_2(C_2H_3O)_2$ Krystallkörner vom Schmp. $168—170^\circ$ (unc.), rhomboedrisch ($\xi = 104^\circ 26'.3; 100, 101$). (Pya-Pya)-Dichinolyl- β -disulfosäure ist eine nicht lösliche lichtgelbe glasige Masse; Salze: $C_{18}H_{10}N_2(SKO_3)_2$ (mikrokrystallinisch), $C_{18}H_{10}N_2S_2CuO_6$ (lichtbläulichgrüne Fällung); durch Kali geht die Säure schon bei 200° (vergl. oben) in β -Dioxydichinolyl über, welches fein krystallinisch ist, sich in siedendem Alkohol schwer, in heissem Benzol, Xylol, Aether, Chloroform nur sehr wenig löst, über 305° schmilzt und ein Diacetylproduct (Schmp. 216° ; Blättchen; löslich in Alkohol und Essigäther) liefert. — Das Mono- und beide Di-Oxydichinolye geben über Zinkstaub destillirt das ursprüngliche Dichinolyl zurück; die Bindestelle beider Chinolye ist also bei Bildung der Sulfonsäuren resp. Oxyderivate nicht verschoben worden. Die α -Disulfosäure geht mit Vitriolöl auf 280° erhitzt in die β -Säure über. — Zur Darstellung des Dichinolyls (30—40 pCt. Ausbeute) empfiehlt es sich 1 k reines Chinolin mit 80 g Natrium 5—6 Stunden im Wasserbad, dann ganz allmählich (6 Stunden) steigend bis auf 160° zu

erhitzen. Das Reactionsproduct erstarrt beim Erkalten und wird mit Aether aufgeweicht und abgewaschen, wobei der grösste Theil des Dichinolyls zurückbleibt (Genaueres siehe im Original); als Nebenproducte werden ein gelbrothes Harz und Tetrahydrochinolin beobachtet; letzteres geht, eine intensiv gelbe, durch Chromsäure zerstörbare, krystallinische Doppelverbindung, mit dem Dichinolyl ein.

Gabriel.

Farbenreactionen zur Beurtheilung der Constitution von Carbonsäuren der Pyridin-, Chinolin und verwandter Reihen von Zd. H. Skraup (*Monatsh. f. Chem.* 7, 210—215). Aus älteren Angaben und neu mitgetheilten Versuchen ergibt sich übereinstimmend, dass Lösungen von Pyridinmono- und Polycarbonsäuren [8—10 mg in 2.5 bis 3 cem] mit Eisenvitriollösung eine rothgelbe Färbung nur dann zeigen, wenn eine CO₂H-Gruppe in α -Stellung sich befindet. Diese Regelmässigkeit wird durch Eintritt von Seitenketten (Methyl, Phenyl, Pyridyl u. s. w.) nicht gestört, und gilt ferner für Chinolin-carbonsäuren, welche das Carboxyl im Pyridinring enthalten. Diejenigen Carbonsäuren des Chinolins, welche Carboxyl im Benzolkern enthalten, zeigten keine Rothfärbung in wässriger Lösung, doch ist bei ihnen die *o*-Stellung durch eine rothe Fällungsreaction charakterisirt.

Gabriel.

Anwesenheit von Lecithin in Pflanzen von Ed. Heckel und Fr. Schlagdenhauffen (*Compt. rend.* 108, 388—390). Verfasser weisen im Samen von Jquirity, schwarzem und weissem Senf, Arachides, Bockshorn und im Fett von Phrynium Beaumetzii (Wurzel) Globularia Aल्पum L. und Cassia occidentalis L. Lecithin nach an seinen Spaltungsproducten [Phosphorsäure und ev. Glycerin]; das dritte Spaltungsproduct, Cholin, war wegen der geringen Menge nicht nachzuweisen.

Gabriel.

Nachträgliche Bemerkungen über Pseudomorphin von O. Hesse (*Ann.* 285, 229—232, vergl. diese Berichte XIX, Ref. Heft 14 oder 15). Verfasser bestätigt die Beobachtung Polstorff's (diese Berichte XIX, 1760), dass Pseudomorphin aus Morphin in folgender Weise entsteht: $2 C_{17} H_{19} N O_3 + 2 K O H + 2 K_3 F e C y_6 = 2 C_{17} H_{18} N O_3 + 2 H_2 O + 2 K_4 F e C y_6$.

Gabriel.

Ueber die Jodalkylate des Sparteïns von Eug. Bamberger (*Ann.* 285, 368—376). Sparteïn (vergl. Stenhouse, *Ann.* 78 und Stenhouse und Mills ebendasselbst 125) siedet unter 723 mm Druck bei 311—311° 5 (nicht 287° 8) und bildet ein in grossen Säulen anschliessendes Sulfat, C₁₅H₂₆N₂.H₂SO₄; das Jodhydrat, C₁₅H₂₆N₂HJ, ist nicht amorph, sondern krystallisirt in glänzenden, oft fast quadratischen Tafeln. Das jodwasserstoffsäure Sparteïniodäthylat, C₁₅H₂₇N₂(C₂H₅)J₂, welches Mills bereits aus Jodäthyl, Sparteïn und

Alkohol erhielt, krystallisirt rhombisch oder monoklin und liefert mit Natronlauge behandelt ein Oel, welches sich durch Aether in Spartein und vermuthlich Sparteinmonojodäthylat zerlegen lässt. Letzteres, $C_{15}H_{16}N_2 \cdot JC_2H_5$, wird erhalten, wenn man Spartein mit Jodäthyl ohne Lösungsmittel zusammenbringt; es bildet glänzende, dicke Prismen. Das Sparteinmonojodmethylat krystallisirt in Nadeln (rhombisch: $a:b:c = 0.8989:1:1.6009$; 001, 111, 110, 010). Bei der Oxydation der Base war Acetamidgeruch, hauptsächlich Oxalsäure und eine anscheinend der Pyridinreihe angehörige Säure zu beobachten.

Gabriel.

Untersuchungen über Papaverin (IV.) von Guido Goldschmiedt (*Monatsh. f. Chem.* 7, 485—505). Um eine noch bessere Ausbeute (53 pCt.) an Papaveraldin, $C_{20}H_{19}NO_5$, (*diese Berichte* XIX. Ref. 141¹⁾) zu erzielen, wird verdünnte schwefelsaure Lösung von Papaverin (34 g in 2 L) mit 15 g Permanganat in 1½ proc. Lösung in der Kälte oxydirt und dann noch 35 g einer 2 proc. Chamäleonlösung zugesetzt; den ausgewaschenen Manganniederschlag vertheilt man in Wasser und löst das Mangan durch schweflige Säure, wonach 18.5 g nahezu reines Papaveraldin zurückbleiben. — Papaveraldinnitrat, $C_{20}H_{19}NO_5 \cdot HNO_3$, bildet feine, citronengelbe Nadeln und wird durch kochendes Wasser zersetzt. Papaveraldin pikrinsäure, $C_{20}H_{19}NO_5 \cdot C_6H_3NO_7$, hellgelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt 208—209°. Papaveraldoxim, $C_{20}H_{20}N_2O_5$, flache, bei 205° schmelzende Nadeln. $C_{20}H_{19}N_2O_5 \cdot CH_3J + 2H_2O$ entsteht, wenn man Papaveraldin und Jodmethyl bei 100° digerirt und das Product in Wasser löst, etwas Alkohol hinzufügt und verdunsten lässt: gelbe Prismen, welche bei 126° erweichen, bei 135° unter Aufbrausen schmelzen. Papaveraldinbromäthyl (bei 145° entstehend) krystallisirt mit 3H₂O, welche es über Schwefelsäure verliert, und schmilzt oberhalb 270°. Durch sehr kurz (½ Minute) andauerndes Schmelzen mit Kalihydrat wurde Papaverin in Veratrumsäure und geringe Mengen Dimethoxychinolin [Oel. Platinsalz: $(C_{11}H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$] gespalten. Zur Reduction des Papaverins werden 30—35 g Base in stark verdünnter salzsaurer Lösung mit etwa der doppelten Menge Zinn allmählich versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich das Metall gelöst hat (ca. 8 Tage). Die am schwersten löslichen Anthelle des entstandenen Zinndoppelsalzes liefern nach Umkrystallisiren aus Wasser und Entzinnen mit Schwefelwasserstoff auf Zusatz von Ammoniak Tetrahydropapaverin, $C_{20}H_{25}NO_4$,

¹⁾ In der auf S. 143 dieses Jahrg. (Ref.) abgedruckten Constitutionsformel des Papaverins ist an die untere Ecke des linken unteren Sechsecks der Buchstabe »n« zu setzen.

in feinen Nadeln, welche bei 198° erweichen, bei 200—201° schmelzen und ziemlich leicht in kochendem Wasser, leicht in dünnem Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Aceton, schwer in Aether und Petroläther löslich sind; Salze: $C_{20}H_{25}NO_4 \cdot HCl + 3H_2O$, verwitternde, bei 290° unter Zersetzung schmelzende Prismen [monoklin, $a : b = 0.8054 : 1$; $\eta = 96^\circ 38'$; 001, 110), ist ein heftiges Nierengift; $C_{20}H_{25}NO_4 \cdot H_2SO_4 + 7H_2O$, Spiesse; $C_{20}H_{25}NO_4 \cdot C_2H_2O_4 + 6H_2O$, glitzernde Prismen; $(C_{20}H_{25}NO_4)_2 H_2Cr_2O_7$ gelbrothe, glänzende Prismen; $C_{20}H_{25}NO_4 \cdot C_6H_3O(NO_2)_3$ hellcitronengelbe Nadelchen, schwärzt sich bei 245°, schmilzt unter Zersetzung bei 270°; $(C_{20}H_{25}NO_4 HCl)_2 PtCl_4 + 3H_2O$ (bei 100°: + 2 H₂O) hellgelbe Nadelchen.

Gabriel.

Ueber einige neue Salze des Papaverins von Rudolf Jahoda (*Monatsh. f. Chem.* 7, 506—516). Zur weiteren (*diese Berichte* XVIII, Ref. 636) Bestätigung der Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ hat Verfasser folgende Salze dargestellt und untersucht. Neutrales bernsteinsaures Salz $(C_{20}H_{21}NO_4) C_4H_6O_4$, Tafeln vom Schmelzpunkt 171°; benzoësaures Salz $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_7H_6O_2$, schmilzt bei 145° (triklin; $a : b : c = 0.4591 : 0.6804$; $\xi = 97^\circ 46'$, $\eta = 95^\circ 27'$, $\zeta = 99^\circ 2'$; 100, 010, 001, 110, $1\bar{2}0$, 011, $0\bar{1}1$, 111); Salicylat: $C_{20}H_{21}NO_4 C_7H_6O_3$, Schmelzpunkt 130° (monoklin; $a : b : c = 1.1613 : 1 : 1.685$, $\eta = 102^\circ 39'$; 100, 001, 110, 111, $2\bar{0}1$); $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot HJ + J_2$, von der Farbe des rothen Blutlaugensalzes, metallglänzend, monoklin (001, 110, 100, 010), giebt mit Quecksilber das Salz $(C_{20}H_{21}NO_4 HJ)_2 HgJ_2$. — $(C_{20}H_{21}NO_4 HCl)_2 CdCl_2$, Schmelzpunkt 176° (tetragonal (1 : 1 : 0.6457; 001, 101, $3\bar{0}5$, 110, 111), isomorph mit dem Zinkchloriddoppelsalz¹⁾; $(C_{20}H_{21}NO_4 \cdot HCl)_2 CdBr_2$, seidenglänzend, beginnt bei 185° zu schmelzen; $(C_{20}H_{21}NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot CdJ_2$, dünne Blättchen, schmilzt bei 180°; $(C_{20}H_{21}NO_4 HCl)_2 ZnJ_2$, quadratische Blättchen.

Gabriel.

Zur Constitution des Cinchonins von Zd. H. Skraup (*Monatsh. f. Chem.* 7, 517—518). Speculationen über die Constitution des Chinins und Cinchonins, welche Bischof und Rach am Schlusse ihrer Arbeit über Hydroxyprocinchonsäure (*diese Berichte* XIX, Ref. 683) mittheilen, stehen u. A. im Widerspruch mit Thatsachen, welche Verfasser bei Untersuchung der syrupösen Oxydationsproducte von Chinin, Cinchonin etc. erhalten hat. Verfasser theilt daher vorläufig Folgendes mit. Im Cinchoninsyrup werden aufgefunden:

1. Eine einbasische (Oxy-?) Säure $C_8H_{13}NO_4$, amorph, (ebenso die Salze), giebt mit Zinkstaub Pyridin und eine höhere Base (Aethylpyridin?).

¹⁾ *Diese Berichte* XVIII, Ref. 636 Zeile 9 v. u. lies 0.6406 statt 0.8421.

2. Eine Base $C_9H_{17}NO_2$, krystallisirtes salzsaures, Gold- und Platinsalz bildend, nimmt zwei Methylene auf, giebt Nitrosoderivat und liefert mit Zinkstaub nur Wischnegradsky's Aethylpyridin.

3. Eine Base C_9H_7NO (= Kynurin von Schmiedeberg und Kretschy).

4. Ein amorphes, basisches Chinolinderivat $C_{13}H_{13}NO_2$ (?), vermuthlich dem bisher unbekanntem Theil des Cinchoninmoleküls entstammend.

Gabriel.

Physiologische Chemie.

Quantitative Untersuchungen über die diastatische Wirkung des Speichels unter verschiedenen Bedingungen von P. H. Chittenden & Herbert E. Smith (*Chem. News* 53, 109, 122, 137). Die Methode, welche angewendet wurde, um die diastatische Wirkung des Speichels zu bestimmen, war folgende: Das Volumen des Gemisches betrug stets 100 ccm, die Menge der darin enthaltenen Stärke 1–2 g. Die Digestion dauerte bei einer Temperatur von 38–40° gewöhnlich 30 Minuten. Sobald dieselbe beendet war, wurde die diastatische Wirkung durch Kochen des Gemenges unterbrochen. Nach dem Erkalten verdünnte man auf 200 ccm, filtrirte und versetzte $\frac{1}{5}$ der ganzen Flüssigkeit mit Fehling'scher Lösung. Das Kupferoxydul wurde alsdann auf einem Asbestfilter, welches sich einem kleinen gewogenem Glasrohr befand, gesammelt, im Wasserstoffstrome erhitzt und als metallisches Kupfer gewogen. Die erste Versuchsreihe, welche das Verhältniss der Verdünnung zur diastatischen Wirkung festzustellen sucht, zeigt, dass ähnlich wie bei anderen Fermenten der Speichel ohne irgend welche bemerkenswerthe Differenz in seiner chemischen Wirksamkeit verdünnt und wieder verdünnt werden kann. So wurden beispielsweise in einer Mischung, in der sich 20 ccm Speichel befanden, 33,87 pCt. Stärke in Zucker verwandelt, bei Anwesenheit von 10 ccm Speichel 32,26 pCt., bei 5 ccm 29,67 pCt. Erst wenn die Verdünnung des Speichels wie 1:50 oder 1:100 ist, entspricht die Wirkung der Menge des vorhandenen Fermentes. — In einer zweiten Versuchsreihe vergleichen die Verfasser die Wirkung des gewöhnlichen Speichels, welcher bekanntlich schwach alkalisch reagirt, mit der des neutralisirten Secretes. Ist in dem Gemenge verhältnissmässig viel Speichel vorhanden, so ist, wie der eine von beiden Verfassern früher gezeigt hat, ein Unterschied nicht zu constatiren. Ist jedoch die Verdünnung gross, so erweist sich der neutrale Speichel viel wirksamer wie der normale

alkalische. Es werden ferner Versuche beschrieben über den Einfluss, welchen verschiedene Procente von Natriumcarbonat auf die diastatische Wirkung ausüben. Endlich haben die Verfasser auch zu erforschen gesucht, inwiefern die Gegenwart von Proteinsubstanz die Activität des Speichels beeinflusst.

Freund.

Ueber die Glycuronsäurepaarungen im Organismus von E. E. Sundvik (*Akademische Abhandlung, Helsingfors 1886*). Die Verbindungen, welche in den Organismus eingeführt als gepaarte Glycuronsäuren im Harn erscheinen, sind Alkohole, Aldehyde, Ketone, Phenole und aromatische Kohlenwasserstoffe. Verfasser spricht die Ansicht aus, dass in allen Fällen zuerst (durch Oxydation oder Reduction) Alkohole entstehen, welche sich dann mit Zucker zu glycosidartigen Verbindungen anhydrisiren, aus welchem durch Oxydation die Glycuronsäureverbindungen sich bilden. Die Glycuronsäure ist zu unbeständig um für sich im Organismus bestehen zu können. Die einfachsten Alkohole und Ketone geben keine Verbindungen mit Glycuronsäure. Dieses beruht nach Verfasser darauf, dass sie einen hohen Grad von Flüchtigkeit besitzen und sich dadurch leicht der Einwirkung des Organismus entziehen. Diese Annahme hat Verfasser experimentell zu beweisen versucht. Er hat Fütterungsversuche mit Dichloraceton gemacht, welches eine viel geringere Flüchtigkeit als Aceton besitzt, und in der That eine Dichlorisopropylglycuronsäure im Harn nachgewiesen. Weiter hat er Experimente mit Acetessigketon ausgeführt und hier die Bildung einer Isopropylglycuronsäure constatirt. Das Aceton entsteht hier erst in Organismus und kann sich somit der Einwirkung desselben nicht so leicht entziehen, als bei directer Eingabe dieser Verbindungen. Auch bei Fütterung mit Acetophenon hat Verfasser die Bildung einer Glycuronsäureverbindung nachgewiesen. — Der zweite der Paarungsprocesse ist nach Verfasser die Ueberführung fremder schädlicher Stoffe in eine für den Organismus weniger differente Form und ihre leichtere Entfernung. Je nach ihrer Natur verbinden sich solche Stoffe entweder mit Glycocollschwefelsäure oder Glycuronsäure. Die normale Ausscheidungsform der aromatischen Säuren ist als Glycocoll- der Phenole oder phenolgebenden Stoffe als Schwefelsäure- und der Alkohole oder alkoholbildenden Substanzen als Glycuronsäureverbindungen.

Hjelt.

Ueber die Bildung von Glycuronsäure beim Hungerthier von Hans Thierfelder (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 10, 163—169). Hungernde Thiere verlieren nach Luchsinger¹⁾ und Külz²⁾ innerhalb

¹⁾ *Experim. und krit. Beiträge zur Physiologie und Pathologie des Glycogen, Inaug.-Diss., Zürich 1875, 19.*

²⁾ *Sitzungsher. d. Marb. Ges. u. s. w. 1876, 5.*

einer bestimmten Zeit ihr Glycogen. Wenn nun nach dieser Zeit die Bildung von Glycuronsäure noch statthat, so kann dieselbe nicht aus Kohlehydrat, sondern muss aus Eiweiss entstanden sein. Verfasser gab nun hungernden Kanninchen (auch einem Hund) Chloralhydrat und tertiären Amylalkohol und constatirte das Auftreten der Glycuronsäureverbindungen dieser Körper im Harn (durch die laevogyre Ablenkung der Polarisationssebene und die Frommer'sche Probe nach dem Kochen mit Säure) wie bei gut genährten Thieren. In einigen Versuchen mit dem Amylalkohol fand sich im Harn Traubenzucker neben der gepaarten Glycuronsäure (nachgewiesen durch Gährung, Reduction und Circumpolarisation). Dieses vicarirende Auftreten des Traubenzuckers, welches nicht bei gefütterten Kaninchen, wohl aber bei einem gut genährten Hunde beobachtet wurde (H. Thierfelder und J. v. Merling, *diese Berichte* XIX, Ref. 311), zeigt die nahe Beziehung desselben zur Glycuronsäure. Quantitative Bestimmungen im Original.

Herter.

Zur Kenntniss der Gallensäuren von C. Schotten (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 10, 175—200). Verfasser bringt Beiträge zur Kenntniss der Cholalsäure der Rindsgalle und der Gallensäuren des Menschen. Aus Rindsgalle wurde die Cholalsäure ($C_{24}H_{40}O_5$) im Wesentlichen nach Strecker dargestellt, doch wurde die Galle direct mit Baryt verseift und die aus der Lösung des Barytsalzes durch Salzsäure gefällte Säure wurde wieder in Barytwasser gelöst, Kohlensäure eingeleitet und nochmals durch Salzsäure und Aether gefällt. Die unter dem Aether krystallinisch gewordene Säure wurde aus starkem Alkohol umkrystallisirt; sie schied sich in Oktaedern und Tetraedern ab, nach den vom Verfasser mitgetheilten Untersuchungen von Tenne dem orthorhombischen System angehörend. Ihr Verlust beim Trocknen betrug 10.27 pCt.¹⁾ Die aus verdünntem Alkohol fallenden flachen Nadeln verloren 4.40 pCt. (1 Mol. Wasser = 4.22 pCt.) Die trockene Säure schmolz bei 194°. Die Elementaranalyse ergab C 70.39, H 10.23 pCt. (berechnet 70.59 resp. 9.80 pCt.). Das Baryumsalz $(C_{24}H_{39}O_5)_2 Ba + 7 aq$ krystallisirte in kleinen zusammengewachsenen Nadeln; der Gewichtsverlust bei 100—120° betrug 11.60 und 11.89 pCt. (berechnet 11.70); Baryum im trockenen Salz 14.24 und 14.22 (berechnet 14.41). Es löste sich, wie Strecker angiebt, in 30 Theilen Wasser von Zimmertemperatur und kaum reichlicher in heissem. Das Magnesiumsalz, durch Kochen einer verdünnt alkoholischen Lösung der Säure mit Magnesia dargestellt, krystallisirt in mikroskopischen Nadeln. Es löst sich sehr leicht in

¹⁾ Nach F. Mylius (*diese Berichte* XIX, 369) entweicht nicht Wasser sondern Alkohol; $C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_6O$ verlangt 10.13 pCt. Alkohol.

kaltem Wasser und scheidet sich aus der concentrirten Lösung beim Erwärmen aus. Die Ester der Säure wurden durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung krystallinisch (Hoppe-Seiler) erhalten¹⁾. Mit Wasser aus der alkoholischen Lösung gefällt, mit Soda und verdünntem Ammoniak gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, sind die Ester rein. Der Methylester fällt aus verdünntem Alkohol in Nadeln mit weniger als 1 Mol. Krystallalkohol, aus starkem Alkohol in grossen Prismen mit 1 Mol. Alkohol, welches nicht an der Luft entweicht, leicht aber im Vacuum über Schwefelsäure. Die Analyse ergab einen Gewichtsverlust von 7.35 und 7.25 pCt. (für $C_{24}H_{39}O_5 \cdot CH_3 + CH_4O$ berechnet 7.05). Der krystallisirte Methylester schmilzt zunächst bei 110° , später bei 147° . Der Aethylester krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln ohne Krystallalkohol, die bei 158° schmelzen. Es gelang dem Verfasser nicht, durch Kochen von Cholalsäure mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung zu erhalten, ebensowenig durch Erhitzen des Aethyl-esters mit Kalium in Benzollösung ein basisches Kaliumsalz zu bilden oder durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Cholalsäureäthylester ein krystallisirtes Product zu erhalten. Nach Verfasser würde daher die Cholalsäure kein alkoholisches Hydroxyl enthalten²⁾. Bei der trockenen Destillation der Cholalsäure wird die Carboxylgruppe nicht abgespalten, wie die Bestimmung der in unbedeutender Menge entweichenden Kohlensäure zeigte. Das entwässerte Destillat ist ein zähflüssiges, gelb bis gelbbraunes, grün fluorescirendes Oel. Bei einem Druck von 80 mm Quecksilber destillirt eine geringe Menge von $270-300^{\circ}$, die Hauptmenge über 360° . Der Kohlenstoff betrug in den beiden Portionen 83.53 resp. 83.33 pCt., der Wasserstoff 9.57 resp. 9.38 pCt., entsprechend einem Anhydrid der Cholalsäure: $2(C_{24}H_{40}O_5) - 7H_2O = C_{48}H_{66}O_3 = C_{23}H_{33} - CO - O - CO - C_{23}H_{33}$ (berechnet 83.48 resp. 9.56). Das Anhydrid löst sich so gut wie nicht in kaltem, mehr in heissem Alkohol, leicht in Aether, gut in verdünnten, weniger in concentrirten Laugen. Aus der alkalischen Lösung des Anhydrids wird durch Mineralsäuren eine bröcklige amorphe Säure gefällt, wie Strecker's »Choloidinsäure« löslich in alkoholischer, nicht aber in wässriger Barytlösung. Sie giebt Pettenkofer's Reaction nicht mehr, ebenso wenig das ölige Anhydrid. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird dieses Anhydrid nicht wie das Dyslysin wieder in Cholalsäure verwandelt. — Die Er-

¹⁾ Sie entstehen auch beim Erwärmen der absolut alkoholischen Lösungen der Säure mit salzsaurem Hydroxylamin.

²⁾ Nach F. Mylius (*diese Berichte* XIX, 2000) enthält die Cholalsäure drei alkoholische Hydroxyle, darunter zwei primäre, welche acetylirt werden können.

hitzung von cholalsaurem Kalk oder Baryt, gemengt mit Kalk- oder Barythydrat, lieferte ein gelbliches Oel, welches mit Wasserdämpfen destillirt wurde. Das leichte Oel, welches überging, roch nach Terpentin. Mit Chlorcalcium getrocknet begann es schon unter 100° zu sieden, allmählig stieg die Temperatur bis 280° . Der bei ca. 130° übergegangene Antheil enthielt C 78.61—80.25, H 10.83—11.06 pCt. neben Sauerstoff. Es vereinigt sich mit Brom; mit Pikrinsäure bildet es eine krystallinische Verbindung. Die Menschengalle liefert nach Bayer¹⁾ und Hammarsten²⁾ nach dem Verseifen ein schwer lösliches Baryumsalz; nach Verfasser waren 451—633 Theile erforderlich (unabhängig von der Temperatur). Bayer und Hammarsten nahmen daher hier eine eigenthümliche Gallensäure an, welcher Bayer die Formel $C_{18}H_{25}O_4$ und den Namen Anthropocholsäure beilegte. Die Analyse des Baryumsalzes lieferte Verfasser zunächst Zahlen, welche für den Kohlenstoff [für $(C_{18}H_{27}O_4)_2Ba$ berechnet 57.52 pCt.] ziemlich gut stimmten; das Baryum wurde dagegen (abweichend von Bayer) stets etwas zu hoch gefunden, ebenso der Wasserstoff (gef. 8.05, ber. 7.19). Bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser blieb stets etwas Baryumcarbonat zurück, und während Kohlenstoff, Wasserstoff und Krystallwasser stieg, sank Baryum in den Präparaten. Schliesslich wurde durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser ein krystallinisches Präparat erhalten, welches nur 14.16 resp. 14.47 pCt Baryum enthielt, wie das Salz der gewöhnlichen Cholalsäure (siehe oben), doch wurde der Wasserstoff zu hoch gefunden 8.64 pCt.) und noch mehr der Kohlenstoff (61.37 statt 60.58); das Krystallwassers betrug 8.03 pCt. Das Magnesiumsalz zeichnete sich auch durch Schwerlöslichkeit in Wasser aus (ca. 1:1000), löste sich aber leicht in Alkohol. Es hatte 6.46 pCt. Krystallwasser und enthielt annähernd den Kohlenstoffgehalt des cholalsauren Salzes. Das Silbersalz, aus der Lösung in geringem Ueberschuss von Ammoniak durch Silbernitrat gelatinös gefällt, enthielt 20.41 pCt. Silber (berechnet 20.97). — Die freie Säure, aus verdünnter alkalischer Lösung durch Salzsäure amorph gefällt, enthielt, bei niederer Temperatur getrocknet C 71.09, H 10.04 pCt., bei 120° getrocknet C 71.63, H 10.11 pCt. Mit Hilfe von Aether wurden Tetraeder und Oktaeder erhalten, welche sich in jeder Beziehung (auch krystallgraphisch nach Tenne) wie die der gewöhnlichen Cholalsäure verhielten. Der zu hohe Kohlenstoffgehalt im Baryumsalz und in der amorphen Säure der Menschengalle rührt nach Verfasser möglicher Weise von der Beimengung von Choleinsäure her, welche Latschinoff

¹⁾ *Zeitschr. für physiol. Chem.* 2. 358. 1878; 3, 292, 1879.

²⁾ *Nord. med. arkiv.* 10. 26; *Uppsala läkareförenings förhandlingar* 13. 574, 1878.

(diese Berichte XVIII, 3039) in der Rindsgalle entdeckte. Durch Auskochen mit Wasser, Lösen des Restes in Alkohol und Füllen mit Wasser wurde aus dem Baryumsalz eine Portion abgeschieden, welche in langen platten Nadeln krystallisirte, Krystallwasser 7.96 pCt. und C 62.56, H 8.75, Ba 14.43 enthielt [für $(C_{25}H_{41}O_4)_2Ba$ berechnet 63.36, 8.66, 14.47]. Die Schwerlöslichkeit des Baryumsalzgemenges der Menschengalle erklärt Verfasser dadurch, dass in derselben die Kohlenstoffreichere Säure in grösserer Menge vorkommt als in der Rindsgalle; übrigens wurden bereits von Strecker¹⁾ beim Schwein und von Otto²⁾ bei der Gans kohlenstoffreichere Gallensäuren aufgefunden.

Herter.

Ueber Gährung der Cellulose mit Bildung von Methan und Kohlensäure von F. Hoppe-Seyler (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 10, 201—217). I. Ueber das Vorkommen der Entwicklung von Methan und Kohlensäure im wasserhaltigen Erdboden bringt Verfasser reichliche Literaturangaben, sowohl was die zweifellos durch Gährung bedingten Gasentwicklungen als auch was die aus den Steinkohlenlagern ausströmenden »Bläser« und was die in vulkanischen Gegenden vorkommenden Gasquellen betrifft. Letztere bestehen oft zum überwiegenden Theil aus Methan, doch kommen auch solche Gasausströmungen vor, die wesentlich aus Kohlensäure bestehen und nur geringe Beimengungen von Methan enthalten, wie manche von Bunsen untersuchte und eine vom Verf. analysirte. Letztere, bei Eyach im oberen Neckarthal austretende, welche aus den untersten Schichten des Muschelkalks stammt, besteht aus Kohlensäure 99.55 pCt., Methan 0.11 pCt., Stickstoff 0.34 pCt.

Die sehr allgemein (nach Volta) aus feuchtem Erdboden sich entwickelnden brennbaren Gase entstehen unzweifelhaft durch Gährung, da antiseptische Substanzen und Erhitzung über 60° die Gasentwicklung aufhebt. Sie enthalten trotz der unvermeidlichen Diffusion in der Regel mehr als 50 pCt. Methan. In Gasproben aus dem Boden eines kleinen Hafens bei Wasserburg am Bodensee, am 11. September 1884 entnommen, wurde gefunden Kohlensäure 0.0 resp. 1.1 pCt., Methan 61.17 resp. 69.44 pCt., Wasserstoff 10.67 resp. 9.05 pCt., Stickstoff 28.16 resp. 20.41 pCt., in Proben aus sumpfigem Wasser mit Sphagnum und Torfbildung am Wasserburger Bühl, am 27. September entnommen, Kohlensäure 1.00 resp. 4.14 pCt., Methan 66.45 resp. 53.17 pCt., Wasserstoff 9.17 resp. 4.44 pCt., Stickstoff 23.38 resp. 38.25 pCt. Die Gase waren frei von Sauerstoff; der Boden aus welchem sie sich entwickelten, enthielt Schwefeleisen und re-

¹⁾ *Ann. Chem. Pharm.* 70, 193.

²⁾ *Zeitschr. für Chem.* 1868, 633.

ducirte Indigcarmin. Die Gasentwicklung ist abhängig von der Temperatur, über 18° ist sie lebhaft, unter 8 bis 10° sistirt sie. Sie findet sich nicht in der Tiefe des Bodensees, wo die Temperatur auch im Sommer sehr niedrig ist. Am 6. September 1885 wurde sie bis 8 m Tiefe im Bodenschlamm constatirt, am 8. October nur bis 6 m Tiefe¹⁾, während das darüber stehende Wasser 12.4 bis 12.8° zeigte. Bei 100 m Tiefe betrug die Temperatur des Wassers zwischen Wasserburg und Rorschach unter 5°, während an der Oberfläche 19° gemessen wurde. Im Schlamm von 100 m Tiefe wurden keine lebenden Organismen gefunden. Der Erdboden enthielt hier Calciumcarbonat 26.43 pCt., Magnesiumcarbonat 2.31 pCt., Ferrosulfidcarbonat 0.67 pCt., kein Schwefeleisen. Das unmittelbar über dem Boden 100 m tief befindliche Wasser unterschied sich im April nicht wesentlich von dem der Oberfläche, im September enthielt es bedeutend mehr feste Substanzen als letzteres, dem sich Gletscher- und Regenwasser beigemischt hatte²⁾.

Wird Schlamm, welcher vegetabilische Reste enthält, in einen Kolben gebracht und das entwickelte Gas aufgefangen, so constatirt man eine bei geeigneter Temperatur Jahre lang währende Gasentwicklung; der Stickstoff, welcher aus der Luft stammt, verschwindet aus dem Gemenge, und neben Methan und Wasserstoff entwickelt sich reichlich Kohlensäure, welche im Freien durch die Diffusion und die Assimilation seitens der Pflanzen schnell vermindert wird. *Hertzer.*

¹⁾ Die Chemiker der Challenger-Expedition (*Report of the scientific results of the voyage of H. M. S. Challenger. Narrative Vol. 1, 987*) haben Meerwasser aus grossen Tiefen, unmittelbar über dem Grunde entnommen, auf Gehalt an brennbarem Gas stets mit negativem Resultat untersucht.

²⁾ Wasser im Bodensee.
Gehalt an Salzen in 1 Kubikmeter in Gramm.

	am 15. April 1885		am 13. September 1885	
	An der Oberfläche	In 100 Meter Tiefe	An der Oberfläche	In 100 Meter Tiefe
Ca SO ₄	40.960	42.362	39.093	41.368
Ca CO ₃	87.380	87.425	76.080	88.507
Mg CO ₃	34.650	32.830	32.992	31.101
K Cl + Na Cl . . .	24.000	23.200	23.700	21.200
Cl	2.570	1.780	—	1.730
Si O ₂	8.200	7.000	9.000	6.000
Feste Stoffe	180.000	184.000	161.900	182.200

Wirkt ausgekochtes, völlig sauerstofffreies Wasser zersetzend auf Oxyhaemoglobin? von G. Hüfner (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 10, 218—226). Während Oxyhaemoglobinlösungen bekanntlich an Sauerstofffreie oder arme Luft je nach der Tension einen Theil ihres Sauerstoffs verlieren, geben sie an Sauerstofffreies Wasser, welches nicht unter dem Einfluss einer derartigen Atmosphäre steht, keinen Sauerstoff ab, wie aus der vom Verfasser bei Zimmertemperatur angestellten spectrokopischen Untersuchungen hervorgeht. Dieser Befund beseitigt ein von Zuntz¹⁾ geäußertes Bedenken gegen die Hüfner'sche spectrophotometrische Methode der Bestimmung von Oxyhaemoglobin im Blute (*diese Berichte* XIX, R. 146). bei welcher 1 ccm Blut mit 160 ccm ausgekochten Wassers verdünnt wird. Einem anderen Gedanken, ob das ausgekochte Wasser völlig sauerstofffrei gemacht und erhalten war, begegnet Verfasser durch Mittheilung des dazu angewandten Verfahrens²⁾, der Annahme anderer Versuchsfehler durch Hinweis auf die Constanz der Resultate. Herter.

Ueber die Zusammensetzung einiger Nektar-Arten von A. von Planta (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 10, 227—247). Nach Gaston Bonnier³⁾ wechselt das Verhältniss von Rohrzucker zu Glykose im Nektar und in den Nektargefäßen nicht nur bei den verschiedenen Pflanzen, sondern auch bei derselben Pflanze je nach dem Alter der Organe, in denen er ein Invertin nachwies. Den Wassergehalt fand er sehr verschieden, bei *Fritillaria imperialis* gross (über 90 pCt.), bei *Fuchsia* und *Mirabilis* sehr klein, im Allgemeinen zwischen 60 und 85 pCt. Bei *Fritillaria* bestimmte Verfasser denselben zu 93.40 pCt., bei *Protea mellifera*, *Hoya carnososa* und *Bignonia radicans* zu 82.34, 59.23 resp. 84.70 pCt.⁴⁾ Der Nektar von *Protea mellifera* ist, zum Syrup eingedickt, in der Capstadt käuflich. Ein vom Verf. untersuchtes Specimen enthielt 73.03 bis 73.41 pCt. Trockensubstanz, mit 70.08 pCt. Glykose und 1.31 pCt. Rohrzucker. Nach der starken Linksdrehung zu urtheilen, war in der Glykose mehr Laevulose als Dextrose vorhanden; letztere

¹⁾ *Fortschritte der Medicin*, 3, 558.

²⁾ Vergl. Bücheler, Beiträge zur Kenntniss des Pferdeblutfarbstoffs. *Inaug.-Diss.* Tübingen 1883.

³⁾ *Les Nectaires. Etude critique anatomique et physiologique*, Paris 1879.

⁴⁾ Da nach Untersuchungen des Verfassers und E. Erlenmeyer's (*Deutsche Bienenzeitung* 1878, No. 16 u. 17; 1879, No. 12) ältere Honige nur 17.52 bis 25.59 pCt., jüngere nur 20.29 bis 33.36 pCt. Wasser enthalten, eine erhebliche Verdunstung in den Honigzellen aber nicht anzunehmen ist, so ist auf eine Concentrirung des Nektars in dem Honigmagen der Bienen zu schliessen, welche Verf. auch für den von denselben erbrochenen Honig constatirte.

wurde krystallisirt erhalten und durch die spezifische Drehung ($\alpha_D = + 52.3^\circ$, vergl. diese Berichte IX, 1531) sowie durch die Bildung von Zuckersäure und von Glukonsäure etc. von Kiliari identificirt. Der Syrup lieferte ein Silberlösung in der Wärme reducirendes Destillat, enthaltend einen sich zum Theil als weisser Anflug absetzenden Körper, dem Verfasser den bananenartigen Geruch des Nektars zuschreibt. Der Syrup lieferte 1.06 pCt. Asche mit 1.04 Theilen Phosphorsäure, 4.64 Schwefelsäure, 7.85 Chlor und 15.00 Th. Kali. Uneingedampfter Proteanektar, behufs Conservirung in verlötheter Blechbüchse zwei Stunden der Temperatur des kochendem Wasser ausgesetzt, verhielt sich ähnlich. Er reagirte auch schwach sauer, enthielt (aber keine Ameisensäure¹⁾), ebenso wenig wie obiger Syrup; er reducirte wie der Bignonianektar Fehling'sche Lösung rasch in der Kälte. Er hielt Pollenkörner etc. suspendirt, hatte aber wie die übrigen von Verf. untersuchten Nektararten keine stickstoffhaltigen Substanzen in Lösung. Er drehte die Polarisationsebene stark nach links; der Bignonianektar drehte ebenfalls nach links, der von Hoya dagegen nach rechts. Es wurde gefunden:

Nektar von	Trockensubstanz	In Nektar		In der Trockensubstanz		
		Glykose	Rohrzucker	Glykose	Rohrzucker	Asche
Bignonia	15.30 pCt.	14.84 pCt.	0.43 pCt.	97.00 pCt.	2.85 pCt.	3.00 pCt.
Protea	17.66 »	17.06 »	— »	96.69 »	— »	1.43 »
Hoya	40.77 »	4.99 »	35.65 »	12.24 »	87.44 »	— »

Das Wasserextract von 215 g frischer Blüten von *Rhododendron hirsutum*, mit Soda neutralisirt, eingedampft, mit Bleizucker und mit Schwefelwasserstoff behandelt, enthielt 1.3461 g Glukose, das Extract von 641.5 g Blüten von *Robinia viscosa* 0.3570 g; Rohrzucker war in beiden Blütenarten nicht zugegen. 345 g Blütenköpfchen von *Onobrychis sativa* enthielten 0.1358 g Glukose.

Herter.

¹⁾ Die Ameisensäure des Honigs stammt nicht aus dem Nektar der Blumen. Nach Müllenhoff (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 32, 589, *Arch. f. Anat. u. Physiol., physiol. Abtheil.* 1886, 382) fügen die Bienen dem Inhalt jeder Honigzelle vor dem Zudeckeln einen Tropfen ihres Giftsecrets bei; derselbe bekommt dadurch ca. $\frac{1}{10}$ p. M. Ameisensäure, welche die Haltbarkeit des Honigs bedingt. Nach Jodin (*Compt. rend.* 1866), sowie Erlenmeyer und von Planta (*Sitzber. d. math.-phys. Classe d. Ak. d. Wiss. München* 1875) ist die Ameisensäure in dieser Concentration ein ausgezeichnetes Desinfectionsmittel: man empfiehlt es zur Conservirung von Früchten.

Weitere Beiträge zur Chemie des Zellkerns von A. Kossel
*(Zeitschr. f. physiol. Chem. 10, 248—264; Nachträge zu diese Be-
 richte XVIII, 79, 1928).* Das Adenin $C_5H_5N_5$ wird aus dem durch
 Sieden mit verdünnter Schwefelsäure aus Rindspankreas herge-
 stellten, mit Barytwasser neutralisirtem Auszug in bekannter Weise
 neben Guanin und Hypoxanthin als Silberdoppelsalz erhalten; die
 Trennung geschieht am besten durch Zersetzung des Silbernieder-
 schlages mit Schwefelwasserstoff und Digestion des eingedampften und
 mit Ammoniak übersättigten Filtrats auf dem Wasserbad. Guanin
 bleibt ungelöst zurück, Adenin scheidet sich nach dem Abkühlen (und
 eventl. weiterem Verdunsten) der Lösung zuerst aus. Die Eigen-
 schaften der Krystalle werden nach Robert Scheibe mitgetheilt.
 Das Adenin löst sich bei Zimmertemperatur in 1086 Theilen Wasser,
 es ist leicht löslich in Säuren, schwerer in heissem Alkohol (wenn
 unrein auch in kaltem), unlöslich in Aether, Chloroform. Mit Salpeter-
 säure auf dem Wasserbad eingedampft hinterlässt es einen weissen
 Rückstand, der mit Natronlauge keine Färbung zeigt, auch fehlt die
 Weidel'sche Reaction. Das Oxalat des Adenin ist schwerer löslich
 als das der verwandten Xanthinkörper; seine Zusammensetzung
 scheint zu wechseln, einmal wurde 28.9 pCt. Stickstoff gefunden
 ($C_5H_5N_5, C_2H_2O_4 + H_2O$ verlangt 28.8). Pikrinsäure bildet eine
 leicht lösliche Verbindung; alkoholische Chlorzinklösung giebt einen
 in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag, Quecksilberchlorid eine in
 Wasser unlösliche, in Salzsäure lösliche Fällung, auch Quecksilbernitrat
 fällt, nicht aber basisches Bleiacetat. Der Cadmiumchloridniederschlag
 löst sich beim Erwärmen sowie bei Zusatz von Ammoniak. Die am-
 moniakalische Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung heiss
 gefällt scheidet $C_5H_4N_5Ag$ ab (gef. Silber 44.7, Stickstoff 28.2 pCt.,
 ber. 44.6 resp. 28.9 pCt). Die in der Kälte entstehende Fällung
 scheint zunächst analog dem Hypoxanthinsilberoxyd zusamen-
 gesetzt zu sein; sie besitzt keine constante Zusammensetzung eben so
 wenig die aus der Lösung in heisser Salpetersäure beim Erkalten
 ausgeschiedenen Krystalle. Das Adenin entsteht nicht etwa durch die
 Behandlung mit Salpetersäure, denn Verfasser erhielt es auch fol-
 gendermassen aus dem alkoholischen Auszug der Theeblätter. Das
 Extract wurde mit Bleiessig ausgefällt, das entbleite Filtrat mit Queck-
 silberchlorid gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt;
 aus der erhaltenen Lösung krystallisirte die salzsaure Verbindung
 ziemlich rein. Adenin wurde auch nach obigem Verfahren auch aus
 der Milz erhalten. In den vom Verfasser früher publicirten Dosi-
 rungen der aus organischen Theilen nach Schwefelsäurebehandlung
 erhältlichen Xanthinkörper wurde das Adenin nicht berücksichtigt;
 meist dürfte es als Hypoxanthin bestimmt worden sein.

Herter.

Zur Frage: Ist im Parotidenspeichel ein Ferment vorgebildet vorhanden oder nicht? von Harald Goldschmidt (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 10, 273—301). Goldschmidt, welcher unter Leitung von Ellenberger arbeitete, untersuchte den Parotidenspeichel des Pferdes. Derselbe ist bekanntlich nicht immer diastatisch wirksam. Manchmal wird er beim Stehen wirksam (Colin), eine Umwandlung, die nach Verfasser nicht auf Fäulniss beruht, da er an faulenden Flüssigkeiten nur geringe diastatische Wirkung sah. Solche Speichelportionen, welche Stärkekleister verzuckerten und Säure bildeten, wenn sie ohne besondere Vorsichtsmassregeln gesammelt und aufbewahrt wurden, erwiesen sich als fermentativ ganz unwirksam wenn sie unter antiseptischen Cautelen aufgefangen und mit Stärkekleister digerirt wurden, welcher im Dampfapparat sterilisirt war. Durch Füllen mit Alkohol liess sich manchmal aus dem sterilen Speichel diastatisches Ferment erhalten. Die im Laufe verschiedener Zeiten (1—10 Tage) vom gewöhnlichen Speichel gebildete Zuckermenge zeigte kein regelmässiges Anwachsen mit der Versuchsdauer, eben so wenig die gleichzeitig gebildete Säure, dagegen war ein solches Anwachsen (von 0.180 bis 0.276 g Zucker) zu constatiren, als die Speichelmenge von 20 bis auf 100 ccm gesteigert wurde (entsprechend den Befunden von Ellenberger und Hofmeister). Durchleitung von Kohlensäure tödtet das Ferment nicht, scheint aber die Wirkung zu beeinträchtigen. Die Parotisdrüse, völlig antiseptisch behandelt, wirkt stark diastatisch. Wurde menschlicher stark wirksamer Speichel mit 10 Theilen unwirksamen Pferdespeichels verdünnt, 24 Stunden im Brütoven digerirt, von der Mischung wieder ein Theil auf Pferdespeichel verimpft und 24 Stunden digerirt u. s. w., so war bei der 7. Impfung die diastatische Wirksamkeit geschwunden, bei Anwendung von sterilisirter (0.6 pCt.?) Chlornatriumlösung war sie nach der 9. Impfung noch so weit erhalten, dass binnen 24 Stunden Stärke saccharificirt wurde, die zehnte wirkte auch binnen 48 Stunden nicht mehr.

Anhang I. Zur Frage: Ist das Speichelferment ein vitales oder chemisches Ferment? Der zuletzt erwähnte Impfversuch, bei welchem schliesslich nur 0.0000007 ccm menschlicher Speichel in Kochsalzlösung zugegen war, spricht nach Verfasser für die Vermehrungsfähigkeit des Ferments. Aus der Parotis vom Schwein konnte allerdings kein diastatisch wirksamer Organismus gezüchtet werden, doch schien im Parotidenspeichel vom Pferd sowie in der Hundesubmaxillaris ein solcher zugegen zu sein.

Anhang II. Zur Frage: Enthält die Luft lebende, auf Stärke verzuckernd wirkende Fermente? Verfasser fand einen Schimmelpilz (*Penicillium glaucum?*), welches in dieser Weise

amylolytisch wirkt. Derselbe liess sich in Chlornatrium 0.1 bis 0.8 pCt. nicht in anderen reinen Salzlösungen züchten. Herter. 1

Ueber das Vorkommen von Vernin im Blütenstaub von *Corylus avellana* und *Pinus sylvestris* von E. Schulze und A. von Planta (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 10, 326—330). Der Pollen kann durch Sammeln der Kätzchen vor dem Aufbrechen der Blüten leicht erhalten werden. Ueber Schwefelsäure getrocknet enthält der von *Corylus* 4.8 pCt., der von *Pinus* 2.6 pCt. Stickstoff, Rohrzucker findet sich zu 14.70 resp. 11.24 pCt.¹⁾ Das Vernin wird daraus nach Schulze und Bosshard (*diese Berichte* XIX, Ref. 498) erhalten, zunächst in amorphem Zustand. Aus 1300 g Haselpollen wurde etwa 1 g Vernin erhalten, aus den Kiefernpollen weniger. Die erhaltene Substanz wurde durch Analyse des in Ammoniak leicht löslichen Silbersalzes, die Ueberführung in Guanin und die l. c. angegebenen Reactionen identificirt; letzteren ist die Fällbarkeit durch Phosphorwolframsäure und Salzsäure zuzufügen. Ausserdem enthielten die Pollen Xanthinkörper (Guanin und wahrscheinlich Hypoxanthin). Herter. 1

Bildung von Ammoniak bei der Pankreasverdauung von Fibrin von August Hirschler (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 10, 302 bis 305). Bei der Pankreasverdauung von Eiweiss bildet sich Ammoniak, wie Hoppe Seyler aus dem geringen Stickstoffgehalt der bekannten Producte (Leucin, Tyrosin etc.) vermuthete. Verfasser digerirte Fibrin mit wässerigem Pankreasextract bei 32° (nur 4 Stunden lang, um Fäulniss auszuschliessen). Durch directe Destillation des Gemisches erhielt er aus 30 g Fibrin 0.0014 g Ammoniak, aus 50 g in 2 Versuchen je 0.0038, durch die folgende Destillation mit gebrannter Magnesia²⁾ wurde erhalten 0.0104 resp. 0.022 und 0.0213. Diese Zahlen wurden unter Abzug der aus gleichen Mengen Pankreasextract ohne Fibrin erhältlichen Ammoniakmengen berechnet. Herter.

Ueber den Einfluss der Kohlehydrate und einiger anderer Körper der Fettsäurereihe auf die Eiweissfäulniss von August Hirschler (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 10, 306—317). Auf Grund der bekannten conservirenden Wirkung des Zuckers, welche sich auch auf thierische Flüssigkeiten erstreckt³⁾, hat Hirschler mit Unterstützung von Hoppe Seyler den Einfluss verschiedener stickstofffreier Substanzen auf die Fäulniss des Fleischaufgusses untersucht⁴⁾. Je

¹⁾ *Landwirthschaftl. Versuchstationen* 31, 97; 32, 215.

²⁾ *Physiologische Chemie* 2, 267.

³⁾ Pepton liefert unter diesen Umständen kein Ammoniak.

⁴⁾ Ficher. *Zeitschr. f. Chirurgie* 22, 225.

100 ccm wässriger Fleischaufguss mit der gleichen Menge Pankreas-aufguss wurden mit 200 ccm Wasser und 10 g Calciumcarbonat 3 bis 6 Tage bei 30° unter Watteverschluss digerirt, dann ein Drittel der Flüssigkeit abdestillirt (das Destillat wurde auf Indol, Skatol, und Phenole geprüft), der Rest eingeeengt und das nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure erhaltene Aetherextract mit Millon's Reagens auf aromatische Oxysäuren geprüft. 16 g Rohrzucker¹⁾, 8 g Glycerin, 8 g Dextrin²⁾ resp. 8 g Amylum, obigem Gemisch zugefügt, verhinderten die Bildung der aromatischen Fäulnisproducte vollständig. Ebenso wirkte 8 g Calciumlactat, während emulgirtes Olivenöl, äpfelsaurer, weinsaurer und citronensaurer Kalk sowie weinsaures Kalinatron die Fäulnis nicht behinderten. Ein fäulniswidriger Einfluss von Rohrzucker, Stärke und Glycerin liess sich auch an lebendenden Hunden constatiren, welche mit Fleisch gefüttert wurden.³⁾ Die Beigabe von täglich 50 g Rohrzucker setzte den Gehalt der Faeces und des Dickdarminhalts an Indol und Phenol deutlich herab. (Der Dünndarm enthielt keine aromatischen Fäulnisproducte.) Einen ähnlichen Erfolg hatte die Beigabe von 250 g gekochte Kartoffel und von 5 resp. 10 g Glycerin. Skatol wurde von den Versuchsthieren auch bei reiner Fleischkost nicht gebildet.

Herter.

Zur chemischen Kenntniss des Embryo von K. Raske (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 10, 336—345; *Inaug.-Dissert.*, Berlin 1866). Verfasser, welcher mit Hilfe von Kossel arbeitete, untersuchte zwei Proben der Flüssigkeit, welche aus zerkleinerten Muskeln frischer Rinds-embryonen reichlich ausfloss (spec. Gewicht 1.021 resp. 1.024). Die Flüssigkeit gerann nicht wie die Lymphe Erwachsener. Sie enthielt feste Stoffe 5.35 pCt. (5.72), darin Albumin 2.972 (1.961), Cholesterin 0.014 pCt., lösliche Salze 0.613 (0.720), unlösliche 0.107 pCt. (0.040). Die Coagulationstemperatur erinnerte an Serumalbumin, daneben fand sich etwas Globulin. Pepton war nicht zugegen. Nach dem Kochen mit basischem Bleiacetat und mit Schwefel-

¹⁾ Wie Verfasser auf Veranlassung von Hoppe Seyler feststellte, lässt sich diese conservirende Wirkung des Zuckers bei der Darstellung von Tyrosin durch Fäulnis verwerthen. 30 g Fibrin, 6 Tage in obiger Weise digerirt, lieferten eine Flüssigkeit, welche nach Ausfällen der Peptone mit Phosphorwolframsäure reichlich Krystalle von Tyrosin und Leucin absetzte.

²⁾ Dextrin aus kältlichem Stärkesyrup lieferte bei Fäulnis mit Pankreas langsam Gährungsmilchsäure.

³⁾ Rubner (*Zeitschr. f. Biologie* 19, 45, 1883) beobachtete, dass bei Ernährung mit Brod und Bier beim Menschen die indigobildende Substanz im Harn fehlt und schloss daraus, dass die Buttersäuregährung des Brodes die Eiweissfäulnis verhindert.

wasserstoff behandelt, wurde die Flüssigkeit durch Quecksilbernitrat unter Neutralisation mit Natriumcarbonat ausgefällt. Der Niederschlag wurde in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die erhaltene Flüssigkeit mit Calciumcarbonat eingedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahirt. Aus dem alkoholischen Auszug liess sich durch frisch bereitete Lösung von essigsaurem Quecksilberoxyd, welche den Harnstoff quantitativ fällt, dieser Körper nicht gewinnen. Der in Alkohol unlösliche Rückstand wurde mit Wasser ausgekocht und durch Fällung mit ammoniakalischer Silberlösung Adenin oder Hypoxanthin erhalten.

Das empyonale Gehirn liefert nach von Bibra¹⁾ weniger Aetherextract als das Erwachsener, es enthält mehr Wasser und weniger feste Albuminstoffe; nach Schlossberger²⁾ ist eine Unterscheidung zwischen grauer und weisser Substanz darin nicht zu machen. Nach Witkowski fehlt ihm das Neurokeratin³⁾. Bibra fand darin kein Cerebrin: der aus dem mit kaltem Alkohol und Aether erschöpften Gehirn mit heissem absolutem Alkohol hergestellte Auszug blieb beim Erkalten klar; beim Einengen schied sich eine geringe Menge eines feinen Pulvers aus, welches in concentrirter Schwefelsäure gelöst, in kochendes Wasser gebracht keine reducirende Substanz lieferte. Die Analyse ergab für das Gehirn des Embryo I (62 ccm) 9.25 pCt. festen Rückstand, für Embryo II (68 ccm) 9.01 pCt. Folgende Tabelle enthält die erhaltenen Werthe in Procenten der Trockensubstanz, verglichen mit den von Petrowsky⁴⁾ für das erwachsene Rind gefundenen Werthen:

	Zusammensetzung des Gehirns.			
	Rinderembryo.		Erwachsenes Rind.	
	I.	II.	Graue Substanz	Weisse Substanz
Eiweiss	45.1670	46.0560	55.3733	24.7252
Lecithin	6.6331	3.4923	17.2402	9.9045
Cholesterin	18.3154	21.3225	18.6845	51.9088
Cerebin	—	—	0.5331	9.5472
Extractivstoffe	20.4536	19.2226	6.7135	3.3421
Salze	9.4302	9.9058	1.4552	0.5719

¹⁾ Vergl. *Untersuchungen über das Gehirn des Menschen und der Wirbelthiere*. Mannheim 1854.

²⁾ *Erster Versuch einer allgemeinen und vergleichenden Thierchemie*. Leipzig 1858.

³⁾ *Arch. f. Psychiatrie* 14. H. 1.

⁴⁾ *Arch. f. d. ges. Physiol.* 7. 367.

Die »Extraktivstoffe« der Tabelle umfassen bei Bibra auch die wasserlöslichen Stoffe, nicht bei P., welcher dieselben zusammen mit dem Eiweiss bestimmte.

Herter.

Ueber die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure und Aetherschwefelsäure im Harn von E. Salkowski (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 10, 346—360). Auf Grund ausführlicher Versuche specialisirt Verfasser die Vorschriften Baumann's für die Bestimmung der Gesamtschwefelsäure¹⁾ folgendermaassen: 100 ccm Harn werden mit 10 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.12) 15 Minuten auf dem Drahtnetz gekocht oder 1 Stunde auf kochendem Wasserbad erhitzt, Chlorbaryumlösung im Ueberschuss zugesetzt (bei Erhitzen auf dem Wasserbad wird das Chlorbaryum nach Kossel (*diese Berichte* XVI, Ref. 806) besser gleich mit der Salzsäure zugefügt), auf dem Wasserbad erwärmt bis zum völligen Absetzen des Niederschlages, dann entweder sofort filtrirt oder, wenn es auf die äusserste Genauigkeit ankommt, nach 24 Stunden. Zur Bestimmung der Aetherschwefelsäuren werden nach Salkowski (*diese Berichte* XIII, 2442) gleiche Volumina Harn und Barytmischung²⁾ (2 Theile gesättigte Lösung von Baryumhydrat und 1 Theil ebensolcher Lösung von Baryumchlorid) gemischt, nach kurzem Stehen filtrirt und ein Theil des Filtrats zur Bestimmung der Aetherschwefelsäure wie oben behandelt, auch hier scheinen 10 ccm Salzsäure ausreichend.

Der durch die Löslichkeit des Baryumsulfats bedingte Fehler ist unter diesen Verhältnissen (1.5 bis 2.6 pCt. HCl) gering. Verfasser stellte Versuche darüber in der Weise an, dass er gleiche Theile einer bekannten Chlorbaryumlösung mit Wasser von verschiedenem Salzsäuregehalt mischte und mit Schwefelsäure ausfällte. Darnach wurden aus 360 ccm eines Gemisches, welches $2\frac{1}{4}$ pCt. HCl enthielt, 1.7 mg weniger Bariumsulfat erhalten als aus Wasser mit einer Spur Salzsäure. Wenn nun von letzterem nach Fresenius 400 ccm höchstens 1 mg Baryumsulfat lösen, so würde die $2\frac{1}{4}$ procentige Salzsäure etwa 7 mg pro L in Lösung halten. Fresenius³⁾ giebt aber für Salzsäure 1.4 resp. 2.8 pCt die maximale Löslichkeit auf 35 resp. 62.5 mg an. Salkowski führte daher auch Bestimmungen nach dem Verfahren von Fresenius aus. 340 ccm Wasser und 10 ccm 10 pCt. Chlorbaryumlösung wurden mit 50 ccm Salzsäure und 10 ccm Kaliumsulfatlösung versetzt, von welcher 1 ccm 1.165 mg Baryumsulfat ent-

¹⁾ *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 1, 71.

²⁾ Die hierbei mögliche Ausfällung eines Aetherschwefelsauren Salzes (Kossel, *diese Berichte* XVI, Ref. 806) betrifft einen seltenen Specialfall.

³⁾ *Quant. Analyse*, 6. Aufl., 152; *Zeitschr. f. anal. Chem.* 9, 62.

sprach. Dieses Gemisch hatte nach 24 Stunden stets einen erheblichen Niederschlag von Baryumsulfat abgesetzt, entgegen den Beobachtungen von Fresenius. Für die folgenden Versuche diente eine Chlorbaryumlösung, von der 1 cem 9.6 mg Baryumsulfat entsprach. 240 cem menschlicher Harn (spec. Gewicht 1.018) wurde mit 100 cem verdünnter Salzsäure (1 Wasser: 1 Salzsäure 1.12) und 1 cem dieser Chlorbaryumlösung versetzt, auf dem Wasserbad erwärmt, am nächsten Tag filtrirt. Es wurden 5 mg Baryumsulfat erhalten; in Lösung blieben demnach 4.6 mg. Zwei weitere Cubikcentimeter Baryumchloridlösung nach einander dem Filtrat zugesetzt lieferten 11.9 und 10.5 mg. In derselben Weise lieferte Hundeharn (spec. Gewicht 1.017) statt der berechneten 19.2 mg im Ganzen 11.7 mg Baryumsulfat. Herter.

Ueber Trichloressigsäure und Trichlorbuttersäure von Heinrich Mayer (*Arch. f. experim. Pathol.* 21, 97–118). Verfasser bestätigt die Angaben von Bodlaender (*diese Berichte* XVIII, Ref. 340, 341) betreffend die lähmende Wirkung des Natriumtrichloracetats auf die nervösen Centralorgane. In Dosen von 0.3 g pro Kilogramm zeigte sich das Salz deutlich wirksam, indem es bei Kaninchen vorwiegend motorische Störungen, bei Katzen und Hunden deutliche Hypnose hervorrief. Obgleich nun die Salze der nicht substituirten Buttersäure stärker toxisch wirken, als die der fast indifferenten Essigsäure (siehe *folgendes Referat*) so zeigt das Natriumsalz der Trichlorbuttersäure doch gegenüber dem der Trichloressigsäure eine erheblich schwächere, qualitativ gleiche Wirkung. Diese Beobachtung sucht Verfasser hauptsächlich dadurch zu erklären, dass er eine Zersetzung der Trichlorbuttersäure in den ersten Wegen annimmt. Ueber die Zersetzung der beiden gechlorten Säuren machte Verfasser vergleichende Versuche, in denen er die Menge des unter verschiedenen Bedingungen abgespaltenen Chlor durch Titrirung mit Silbernitrat bestimmte. In einem Versuch wurden 4 gleiche Portionen frischer Hundeleber in 150 cem Wasser bei 40° digerirt; die eine hatte nur einen Zusatz von 1 g Natriumcarbonat erhalten, der zweiten wurden 3.45 g trichlorbuttersaures Natrium, der dritten ausserdem noch 2 g Natriumcarbonat zugefügt, der vierten 3.0 g trichloressigsäures Natrium (dieselbe Menge Chlor enthaltend) mit 2 g Natriumcarbonat. Nach 6 Stunden wurden die vier Portionen unter Zusatz von Carbonsäure der Dialyse unterworfen und in den Dialysaten das Chlor titirt. Das ohne Natriumcarbonat digerirte Salz der Trichlorbuttersäure war nicht zersetzt worden, das mit Natriumcarbonat digerirte hatte 3.45 pCt. seines Chlorgehalts abgegeben, während das trichloressigsäure Salz nur 0.95 pCt. abgegeben hatte. Es scheint sich hier nicht um eine Lebensthätigkeit der Leberzellen zu handeln, denn in einem Versuch, in welchem eine Portion der Leber mit Natrium-

carbonat gekocht war, wurde hier eine grössere Abspaltung von Chlor constatirt als in der nicht gekochten Portion. Weitere Versuche, in denen die Digestion längere Zeit mit und ohne Zusatz von Zucker resp. Fleischextract sowie von Natriumcarbonat vorgenommen und schliesslich ohne Dialyse direct titirt wurde, zeigten, dass die Trichlorbuttersäure in allen Fällen mehr Chlor abspaltete, und dass diese Abspaltung durch die Anwesenheit von organischer Substanz, besonders aber von Natriumcarbonat begünstigt wurde.

Heter.

Untersuchungen über eine toxische Wirkung der niederen Fettsäuren von Heinrich Mayer (*Arch. f. experim. Pathol.* 21, 119 bis 137). Die Untersuchungen betrafen meist theils intravenöse, theils subcutane Injectionen von Lösungen der Natrousalze, welche durch etwas Natriumbicarbonat schwach alkalisch gemacht worden waren. Vorversuche lehrten in Uebereinstimmung mit Falck¹⁾, dass ein indifferentes Salz (Chlornatrium) bei intravenöser Injection in sehr concentrirter Lösung (29 pCt) den Tod unter Krämpfen herbeiführt, dass aber 10 procentige Lösungen in Dosen unter 2 g pro Kilogramm ohne Schaden injicirt werden können. Während die dreifach gechlorten Säuren (siehe *vorhergehendes Referat*) zuerst motorische Lähmung bewirken, der die sensorielle folgt, ist bei den nicht gechlorten Fettsäuren die Reihenfolge der Wirkungen umgekehrt, die motorische Lähmung überhaupt nur schwach entwickelt. Das Natriumsalz der Essigsäure ist nicht giftiger wie Chlornatrium, während das der Buttersäure eine stark lähmende Wirkung besitzt²⁾. Bei Katzen, welche den Einfluss der Salze deutlicher und constanter zeigen als Kaninchen, rufen subcutane Injectionen von ameisensaurem, propionsaurem, buttersaurem und baldriansaurem³⁾ Natrium Schläfrigkeit und Koma hervor, und zwar in Dosen, in denen das essigsäure und milchsäure Salz so indifferent wie Chlornatrium sind. Im allgemeinen nimmt die Wirkung der Salze mit steigendem Kohlenstoffgehalt der Säure zu; abgesehen von der Ameisensäure, deren Effect zwischen dem der Buttersäure und dem der Baldriansäure liegt⁴⁾. Verfasser arbeitete mit Unterstützung von Binz und Bodländer.

Heter.

¹⁾ *Arch. f. pathol. Anat.* 56, 318.

²⁾ In Uebereinstimmung mit C. O. Weber, *Deutsche Klinik* 1864, 488.

³⁾ Vergl. E. Bock, Experimente über die Wirkungsweise der Radix valerianae. *Inaug.-Dissert.* Göttingen 1874.

⁴⁾ Die toxische Dose des Natriumsalzes beträgt nach Arloing 1 g pro Kilogramm.

Ueber den Einfluss des Antipyrins auf die Stickstoffausscheidung von Carl Umbach (*Arch. für experim. Pathol.* 21, 161–168). Das Antipyrin $C_{11}H_{12}NO_2$ (L. Knorr, *diese Berichte* XVII, 549, 2037) gehört nach Demme und Luchsinger¹⁾ nebst den verwandten Körpern der Benzolgruppe zu den allgemeinen Protoplasmgiften. Es reizt nach Demme das Centralnervensystem bevor es dasselbe lähmt und tötet in grösseren Dosen durch Herzlähmung. Es ist nach Demme und Bielby²⁾ ein zuverlässiges Antipyreticum. Verfasser, welcher auf Veranlassung von v. Nencki arbeitete, fand in Uebereinstimmung mit Cahn³⁾, dass das Antipyrin die Aetherschwefelsäuren des Menschenharns nur wenig vermehrt (nach 1 g Steigerung des Verhältnisses derselben zu der der Sulfate von 1:21.6 auf 1:14.01); beim Hund zeigte sich eine bedeutende Steigerung (von 1:7.99 auf 1:7.99). Der charakteristische rothe Niederschlag mit Eisenchlorid zeigt sich nach der Einnahme sofort im Harn. Verfasser nahm zweimal je zwei Tagesdosen von je 4 g Antipyrin⁴⁾ und constatirte, dass die durchschnittliche tägliche Stickstoffausscheidung (nach Kjeldahl-Petri bestimmt) das erste Mal von 15.854 g auf 14.337 g fiel, um nachher auf 16.051 g zu steigen; das zweite Mal waren die Zahlen 13.067, 11.721, 13.143 g. Das Antipyrin vermindert also wie andere Antipyretica die Stickstoffausscheidung⁵⁾. Die durch Ausfällung mittelst Salzsäure bestimmte Harnsäure zeigte sich nicht in bestimmter Weise beeinflusst.

1 g Schwefelcalcium prodie vermehrte die Stickstoffausscheidung von 15.335 auf 16.605 g; nach dem Aussetzen des Mittels fiel dieselbe wieder auf 16.15 g. Die Harnsäureausscheidung wurde während der Versuchstage vermindert gefunden (von 0.596 auf 0.409 g nachher 0.632 g). Verfasser deutet diesen Befund als Folge eines durch die vermehrte Alkaleszenz der Säfte gesteigerten Stoffwechsels.

Herter.

Die Ursache der giftigen Wirkung der chlorsauren Salze von B. J. Stokvis (*Arch. für experim. Pathol.* 21, 169–218). Die zuerst von Fourcroy und Alyon befürwortete Anschauung, dass

¹⁾ *Fortschritte der Medicin*, November 1884.

²⁾ *The use of Antipyrin in chest diseases of childhood*. Dissertation.

³⁾ *Berlin. Klin. Wochenschr.* 1884 No. 36.

⁴⁾ Die Körpertemperatur fiel auf 36.1 resp. 35.8°.

⁵⁾ Joseph Wiczowski (*Przeгляд lekarski* 1885 No. 32–45) constatirte bei Kranken ebenfalls Herabsetzung von Stickstoff- und Harnstoffausscheidung durch das Antipyrin. Während der Apyrexie fand er die Sulfate vermindert bei Vermehrung der Salze der Aetherschwefelsäuren. Auch fand er die Chloride des Harns vermindert, selbst bei hinreichender Kochsalzzufuhr.

das chlorsaure Kali im lebenden Organismus einen Theil seines Sauerstoffs abgibt, ist seit den Untersuchungen von Binz¹⁾ und Marchand²⁾ allgemein zur Erklärung der Giftwirkung benutzt worden. Verfasser widerlegt diese Anschauung auf Grund von Untersuchungen, welche zum Theil von W. C. Kimmyser³⁾, zum Theil von ihm selbst und H. C. M. van Gorcom ausgeführt wurden.

Angesichts der Widersprüche der Autoren über die Ausscheidung des eingeführten Chlorats bestimmte Kimmyser das Chlor in seinem Harn sowie in dem von Kaninchen und Hunden nach Volhard-Salkowski sowohl direct⁴⁾ als auch nach Veraschung mit Natriumcarbonat und Verbrennung mit Salpeter⁵⁾. Bei sich fand Kimmyser so 2.277 g von 4 g eingenommenen Natriumchlorats zurück, bei einer Hündin 3.618 g; bei einem Kaninchen 13.53 von 16 und bei einem anderen 0.896 von 1 g. An den Tagen, an welchen Natriumchlorat eingenommen (resp. subcutan injicirt) war, trat eine Vermehrung der ausgeschiedenen Chloride (meist auch des Harnstoffs) auf; diese Vermehrung ist aber nach Verfasser nicht durch Reduction von Chlorat, sondern durch Abgabe vom Körper zu erklären, da sich am folgenden Tage eine Verminderung der Chlorausscheidung zeigt. Das Natriumchlorat verhält sich in dieser Beziehung nicht anders als Natriumnitrat, wie Kimmyser durch Versuche an Kaninchen zeigte, deren Harn durch Inanition chlorfrei geworden war. Kimmyser hielt demnach eine Reduction der Chlorate im lebenden Organismus nicht für erwiesen. Stokvis leugnet dieselbe mit Isambert und Rabuteau, deren Versuchsergebnisse mit den von Verfasser mitgetheilten, sowie mit den von v. Mering⁶⁾ publicirten vollständig übereinstimmen. Das geringe Deficit an Chlorat erklärt sich nach Verfasser durch die langsame Ausscheidung, den Uebergang in die Secrete (der auch bei kleinen Dosen stattfindet), schliesslich durch Reduction im Harn und Versuchsfehler. Bei 24stündigem Stehen von Harn mit 1 pCt. Natriumchlorat werden nach Kimmyser bei 20° 24 pCt. des Salzes reducirt; die Reduction findet nicht statt bei 0°, und bei saurer Reaction, sie ist geringer, wenn der Harn gekocht wurde; nach Verfasser ist dieselbe also durch die beginnende Fäulniss bedingt. Auch die Reduction im Blut

¹⁾ *Arch. für experim. Pathol.* 10, 153, 1879.

²⁾ *Arch. für pathol. Anat.* 72, 1879.

³⁾ *Onderzoekingen over de reductie van chloraten in het levend organismus. Academ. Proefschrift.* Amsterdam 1884.

⁴⁾ Die Titration im Hundeharn bietet Schwierigkeiten.

⁵⁾ Von dem dem Harn zugefügten Natriumchlorat wurden im Mittel 192 g zurückgefunden.

⁶⁾ *Das chlorsaure Kali.* Berlin 1885.

wird nach Verfasser durch complicirte Fäulniss-Processse bedingt, welche sich erst beim Absterben desselben einstellen. Hierbei bildet sich bekanntlich Methaemoglobin und Haematin (Jäderholm, Marchand), während das Blut in eine gallertige oder Kautschuckartige nur in Alkalilaugen lösliche Masse verwandelt wird. Höhere Temperatur begünstigt den Process, welcher nur selten und nur bei kleinen Mengen des Chlorats bis zur Reduction der gesammten Menge desselben geht. Verfasser kritisirt die Anschauung von v. Mering (l. c.), dass es sich hier um eine Massenwirkung handle und dass die Reduction durch das Haemoglobin erfolge. Durchleitung von Luft verlangsamt die Zersetzung, Kohlensäure befördert dieselbe nach v. Mering. in venösem Blut erfolgt sie schneller als in arteriellem. Wird die Verfärbung des Blutes bei Tod durch Kaliumchlorat beobachtet, so handelt es sich nach Verfasser um eine postmortale Erscheinung. Im lebenden Blut findet die Zersetzung nicht statt, was Verfasser unter anderem daraus schliesst, dass bei intravenöser Injection von Natriumchlorat bei Kaninchen wohl Albumin (und Zucker) im Harn auftritt, aber in schnell verlaufenden Fällen kein Methaemoglobin, welches bei diesen Thieren vom Blut aus sehr leicht die Niere passirt¹⁾. Bei protrahirtem Verlauf gehen in Folge von Nierenentzündung Blutkörperchen über, und aus diesen bildet sich nach Verfasser im Harn erst das Methaemoglobin, welches in manchen Fällen von Chloratvergiftung darin beobachtet wird.

Die Giftwirkung des Kaliumchlorat beruht nach Jacobi²⁾ hauptsächlich auf Herzlähmung, verursacht durch den Kaligehalt (Leichtenstern³⁾), und unterscheidet sich nach Verfasser nicht von der des Kaliumchlorid oder sulfat in entsprechender Dose. Vergiftungen kommen nach den Autoren auch nur vor, wenn die Dose übermässig gross oder die Lösung zu concentrirt angewendet wird, oder wenn nach längerem Gebrauch kleinere Dosen bei leerem Magen eine grössere Menge gegeben wird. Natriumchlorat wirkt nach v. Gorkom nicht anders als Natriumchlorid, sowohl vom Magen aus als auch bei intravenöser Injection concentrirter Lösungen, wie sie Falck⁴⁾ für das Natriumchlorid ausführte.

Herter.

Ueber das Vorkommen von flüchtigen Fettsäuren im Urin unter physiologischen und pathologischen Verhältnissen von Rudolf v. Jaksch (*Tagebl. d. 58. Vers. d. Naturf. etc.*, Strassburg

¹⁾ Nach Einbringung in das Peritoneum oder subcutan geht es nach Verfasser bei Kaninchen nicht in den Harn über, es tritt auch kein Gallenfarbstoff auf, den Kunkel (*Arch. für pathol. Anat.* 70, 455) in diesem Fall bei Hunden beobachtete.

²⁾ *Americ. med. Times*, 1860. ³⁾ *D. med. Wochenschr.* 1884 No. 4 und 20.

⁴⁾ *Arch. f. pathol. Anat.* 56, 318.

1885, 26 S. und Zeitschrift physiol. Chem. X, 536). Verfasser bestätigt die Angaben der Autoren über das Vorkommen der untersten Glieder der Fettsäurereihe im Harn. Er destillierte den Harn mit Phosphorsäure (auf 100 ccm Säure Harn 15 ccm von 1.25 spec. Gewicht), neutralisierte das Destillat mit Natriumcarbonat, dampfte zur Trockne, nahm mit absolutem Alkohol auf und wies im Rückstand des Alkoholextracts die Ameisensäure durch Reduction von Silbernitrit, die Essigsäure durch die Bildung von Essigäther nach. Die im normalen Harn präformirten Fettsäuren betragen Spuren bis 8 mg pro die; sie unterliegen grossen Schwankungen, welche von der Nahrung abhängig sind. Nach Zufuhr von Alkohol beobachtete Verfasser eine gesteigerte Ausfuhr derselben. Bei fieberhaften Processen wird die Menge der Fettsäuren des Harns regelmässig vermehrt gefunden (60 bis 100 mg pro die), sie scheint von der Fieberhöhe abhängig zu sein; bei Pneumonie und Tuberkulose scheint die Vermehrung vorwiegend die Essigsäure und Buttersäure zu betreffen, bei Typhus fast nur die Essigsäure. Bei Leukaemie (Jakubasch) war die Vermehrung nicht constant. In einem Fall von Diabetes mit Acetonurie zeigte sich keine »Lipacidurie«. Eine vermehrte Ausscheidung von Fettsäuren (bis über 100⁰ mg pro die) wurde bei schweren Leberkrankheiten beobachtet, in letzterem Falle fand sich wahrscheinlich Valeriansäure, deren Vorkommen bei acuter Leberatrophie angegeben wurde. Neben den präformirten Fettsäuren enthält jeder Harn Stoffe, welche unter Einwirkung oxydirender Substanzen reichliche Mengen von Fettsäuren liefern. Werden je 100 ccm normalen Harns mit 46—50 ccm eines Oxydationsgemisches gekocht, welches auf 40 g Kaliumbichromat je 300 g Wasser und 55 g concentrirte Schwefelsäure enthält, so werden 0.9 bis 1.5 g neugebildete Fettsäuren erhalten, welche aus Essigsäure mit Beimengung von Ameisensäure und Buttersäure bestehen. Der Harn von Fiebernden oder Leberkranken verhält sich in dieser Beziehung wie der Gesunder. Hertter.

Ueber Acetonurie und Diaceturie von Rudolf von Jaksch (Berlin 1885, 156 Seiten). **Epilepsia acetonica, ein Beitrag zur Lehre von den Autointoxicationen** von Rudolf von Jaksch (*Zeitschr. f. Klin. Med.* 10, 23 Seiten). Die Monographie des Verfassers giebt eine übersichtliche Darstellung des Gebietes, über welches bereits eine grössere Reihe von Arbeiten vorliegt (vergl. unter anderen Tollens, *diese Berichte* XIV, 2593, v. Jaksch *ibid.* XV, 1496, 2628, XVI, 2314, XVIII, Ref. 194. Legal XVII, 503, Le Nobel *ibid.*, Albertoni XVIII, Ref. 193. Flückiger XIX, Ref. 115). Die ältere Literatur enthält Angaben über das physiologische spurweise Vorkommen eines Körpers mit Acetonreactionen, der indessen nicht

identificirt wurde (z. B. von Hudson Ford). Rajewsky wies in Gehirn und Leber einen die Jodoformreaction gebenden Körper nach, dessen Menge durch die Zufuhr von Alkohol nicht beeinflusst zu werden schien; Verfasser bestätigte diesen Befund, besonders für die Leber von Kaninchen und Katzen (hier wurden auch die beiden Gunning'schen Proben mit Erfolg angestellt), ferner für Milz, Niere, Darm, Blut von Thieren und Menschen, für die Faeces und die Expirationsluft von Menschen, welche wochenlang keinen Alkohol genommen hatten. Die physiologische Acetonurie des Menschen (stets unter 0.01 g pro die) wird nach Verfasser durch Aufnahme reichlicher eiweisshaltiger Nahrung gesteigert, die des Kaninchens nicht. Nicht nur aus dem Destillationsrückstand des normalen Harns (Flückiger, l. c.), sondern auch aus denen der rectificirten Destillate wurden durch Behandlung mit Oxydationsmitteln Jodoform liefernde Substanzen gebildet.

Was die pathologische Vermehrung der Acetonausscheidung betrifft, so unterscheidet Verfasser zunächst die febrile Acetonurie, welche bis 0.5 g pro die betragen kann; sie findet sich constant bei continuirlichem Fieber. Nicht constant, jedoch in einzelnen Fällen, kommt vermehrte Acetonurie vor bei Diabetes, bei gewissen Carcinomen, bei Inanition, bei Psychosen mit hochgradigen Aufregungszuständen. Schliesslich nimmt Verfasser eine (sehr seltene) essentielle Acetonurie an, als Ausdruck einer durch abnorm starke Production von Aceton im Körper bedingten Autointoxication den wichtigsten beobachteten Fall bezeichnet er als *Epilepsia acetonica*. Allerdings ist das Aceton (20 g) beim Menschen vom Magen aus ganz (Frerichs und Brieger¹⁾) oder fast ganz (Albertoni l. c.) unwirksam; dieser Befund kann aber mit Penzoldt²⁾ durch schnelle Ausscheidung von der Lunge aus erklärt werden; dass bei Inhalationsversuchen narkotische Wirkungen eintreten, beobachtete Verfasser in Uebereinstimmung mit Kruska³⁾, Kussmaul, Buhl und Tappeiner⁴⁾, de Gennes⁵⁾ (vergl. auch Albertoni, l. c.); der Tod erfolgte nach tonischen und klonischen Krämpfen im tiefsten Koma.

Um Anhaltspunkte über die Bildung des Aceton im Körper zu gewinnen, wurden verschiedene Gährungsprocesse untersucht. Die Alkoholgährung des Zuckers lieferte als Nebenproduct nicht Aceton (Kaulich und Albertoni), sondern Aldehyd; die Milchsäure-

¹⁾ *Zeitschr. f. Klin. Med.* 6, 1.

²⁾ *D. Arch. f. Klin. Med.* 34.

³⁾ Ueber Acetonaemie. *Inaug.-Dissert.* Greifswald 1873.

⁴⁾ *Zeitschr. f. Biologie* 15, 16.

⁵⁾ Etude clinique et expérimentale sur l'acétonémie. *Thèse.* Paris 1884.

gährung des Zuckers gab dagegen nachweisbare Mengen Aceton; diese Gährung könnte demnach zu Acetonämie führen, wenn sie im Darmkanal Platz greift. Auch bei der alkoholischen Gährung von Glycerin durch Einwirkung der Aethylbacterie bildeten sich Spuren von Aceton. Ein eigenes Gährungsferment, das aus Zucker Aceton bildet (Markownikoff) konnte im Darmkanal nicht aufgefunden werden; es fanden sich darin jedoch Gährungserreger, welche in Zucker- oder glycerinhaltenen Nährlösungen Spuren von Aceton bildeten. Im Wesentlichen entsteht nach Verfasser das Aceton im Organismus durch Oxydation der Eiweisskörper. Dass Casein, mit Braunstein und Schwefelsäure behandelt, Aceton liefert (Guckelberger¹⁾) konnte Verfasser bestätigen.

Die Acetessigsäure wird mittelst Gerhardt's Eisenreaction²⁾ nach Verfasser folgendermaassen nachgewiesen. Der Harn wird zunächst durch mässig concentrirte Eisenchloridlösung von Phosphaten befreit. Giebt nun die filtrirte Flüssigkeit mit neuen Mengen Eisenchlorid bordeauxrothe Färbung, so wird eine neue Portion des Harns zum Kochen erhitzt und eine dritte mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether extrahirt. Wenn die Reaction im gekochten Harn schwach ausfällt oder ausbleibt, wenn weiter die Reaction im Aetherextract nach 24—48 Stunden verblasst, wenn ferner der Harn direct und das Destillat die Acetonreactionen geben, so war Acetessigsäure zugegen.

Im normalen Harn wurde Acetessigsäure nicht aufgefunden (geringere Mengen entziehen sich nach Brieger dem Nachweis); in den Organen und im Blut weder unter physiologischen noch unter pathologischen Verhältnissen. In acuten fieberhaften Processen kommt Diaceturie bei Kindern ziemlich häufig, bei Erwachsenen sehr selten vor. Die diabetische Diaceturie wird bekanntlich mit Recht als ein ungünstiges Symptom betrachtet, welches häufig das diabetische (dyspnoische) Koma einleitet. Verfasser nimmt mit anderen Autoren³⁾ auch eine Diaceturie an, welche Ausdruck einer Auto-intoxication ist ohne andere schwere Erkrankung. Da nun die Diacetsäure ein durchaus indifferentes Körper ist, wie Verfasser

¹⁾ *Ann. Chem. Pharm.* 64, 39, 1847.

²⁾ Ueber andere Farbenreactionen, welche mit Eisenchlorid im Harn erhalten werden können, besonders nach Zufuhr von Medicamenten aus der aromatischen Reihe (siehe das Original).

³⁾ Vergl. Litten. Ueber einen eigenartigen Symptomencomplex in Folge von Selbstintoxication bei dyspeptischen Zuständen (Coma dyspepticum). *Zeitschr. f. Klin. Med.* 7, Suppl. 1884. *Verh. d. II. Congresses für innere Medicin zu Wiesbaden.*

bestätigt¹⁾, so kann ihr Auftreten nur eine symptomatische, keine toxische Bedeutung haben (Frerichs); dem Verfasser ist die Diaceturie der Ausdruck einer Ueberladung des Körpers mit Aceton (siehe unten).

Was die Bildung der Acetessigsäure im Körper betrifft, so führt Minkowski (*diese Berichte* XVII, Ref. 334) dieselbe auf eine Oxydation von β -Oxybuttersäure zurück, welche indessen Albertoni (l. c.) im Organismus keine Acetessigsäure lieferte. von Jaksch stellt die Hypothese auf, dass das Aceton unter Aufnahme von Sauerstoff sich mit Ameisensäure vereinigen und unter Abspaltung von Wasser Acetessigsäure liefern könne. Nach einer weiteren Hypothese würde die Synthese nur dann eintreten, wenn im Körper zugleich sehr viel Aceton und flüchtige fette Säuren (vergl. *vorhergehendes Referat*) der normalen vollständigen Oxydation entgehen. Die nicht flüchtigen Substanzen des Harns, welche bei der Oxydation Aceton liefern, würden nach Verfasser durch eine ähnliche Synthese aus Aceton und höheren Gliedern der Fettsäurereihe entstehen können. 1. erteil.

Untersuchungen über die Oxybuttersäure des diabetischen Harns von H. Wolpe (*Arch. f. experim. Pathol.* 21, 138—160). Verfasser verfolgte mit Unterstützung von Naunyn und Minkowski bei Diabetikern, welche sich verschieden ernährten und zeitweise Natriumcarbonat oder Salzsäure resp. Phosphorsäure einnahmen, die Ausscheidung von Zucker, Ammoniak, Oxybuttersäure und Aceton. Die Oxybuttersäure wurde polarimetrisch bestimmt (vergl. Külz, *diese Berichte* XVII, Ref. 534, Minkowski, *ibid.*, 535). Der zum Syrup eingedampfte Harn wurde mit Alkohol extrahiert, der Rückstand des alkoholischen Extractes in wässriger Schwefelsäure aufgenommen und mit Aether ausgeschüttelt (ca. 15 mal), die verschiedenen Portionen Aether mit demselben Wasser gewaschen und in der wässrigen Lösung des Rückstandes derselben nach Behandlung mit Bleiessig und mit Schwefelwasserstoff die Bestimmung vorgenommen (eine Controlbestimmung ergab circa 90 pCt. der zugesetzten Menge). Das aus dem Harn durch Destillation mit Salzsäure erhältliche Aceton wurde mit Jodjodkalium und Natronlauge gefällt, nach 24 Stunden das abgeschiedene Jodoform über Schwefelsäure getrocknet, zur Wägung gebracht.

Die Menge des ausgeschiedenen Ammoniak wechselte sehr, die Cantani'sche reine Fleischdiät²⁾ steigerte dieselbe. Die

¹⁾ Sie hat nur geringe, schnell vorübergehende Albuminurie zur Folge. Im Harn tritt auch Aceton auf, wie Verfasser nach Brieger bestätigt. Die homologe Laevulinsäure $C_5H_8O_3$ wirkt dagegen giftig, wie Verfasser in Uebereinstimmung mit Albertoni (*Rivist. chim. med.* 1, 413) angiebt.

²⁾ Die Fleischdiät steigerte die Ausscheidung der Oxybuttersäure in einem Fall von 5 auf 10 g pro die.

Thatsache spricht nicht gegen die Anschauung von Hallervorden, Stadelmann und Minkowski (*diese Berichte* XVII, Ref. 334), wonach dieselbe von der gleichzeitigen Säureausscheidung abhängig ist. Zwischen Ammoniak und Oxybuttersäure besteht kein constantes Verhältniss. Ausser dieser Säure treten indessen noch andere Säuren auf, z. B. Diacetsäure, welche die Schwankungen des Ammoniak erklären könnten. Nach v. Schröder¹⁾ könnte eine Störung der harnstoffbildenden Function der Leber vermehrte Ammoniakausscheidung bewirken, und in der That beobachtete Stadelmann²⁾ bei verschiedenen Leberkrankheiten Vermehrung der Ammoniakausscheidung; von Jaksch (siehe oben) berichtet nun, dass in solchen Zuständen auch die Menge der flüchtigen Fettsäuren im Harn gesteigert ist. Die Zufuhr von Natriumcarbonat, welche in Hallervorden's Fall mit excessiv hoher Ammoniakausscheidung (5.96 g pro die) ohne Einfluss war, hatte nach den Erfahrungen des Verfassers regelmässig und prompt eine Verminderung, ja fast vollständiges Verschwinden der Ammoniakausfuhr zur Folge, welche z. B. in Fall I nach zwei aufeinander folgenden täglichen Dosen von je 30 g Natriumbicarbonat von 2 : 65 auf 0.62 g pro die herabging; als dieselbe Patientin später 154 g Natriumbicarbonat in 4 Tagen erhielt, sank das inzwischen wieder langsam gestiegene Ammoniak von 1.74 auf 0.102 g (der Harn reagirte alkalisch). Nach Zufuhr von Säuren trat in manchen Fällen die entsprechende Ammoniakvermehrung ein, in anderen nicht. — Diese Beobachtungen bestätigen die Angaben von Stadelmann³⁾.

Was die Bildung der Acetessigsäure betrifft, so erörtert H. Wolpe die der von Jaksch'schen Theorie (*vorhergehendes Referat*) entgegenstehenden Bedenken und schliesst sich der Anschauung von Minkowski an, nach welcher aus der Oxybuttersäure Acetessigsäure und aus dieser das Aceton entsteht. Als Quelle der Oxybuttersäure und somit des Aceton sieht auch Verfasser die Eiweisskörper an. Zwischen dem Gehalt an Acetessigsäure und an Oxybuttersäure im Harn schien ein Parallelismus zu bestehen, während das Aceton in einzelnen Fällen grade bei niedrigem Gehalt an Oxybuttersäure höhere Werthe zeigte und auch ohne dieselbe im Harn auftrat. Verfasser ist geneigt, mit Stadelmann das diabetische Koma durch Säureüberladung resp. Alkalientziehung zu erklären; er beobachtete, dass in einem Falle in den letzten Tagen vor dem Auftreten desselben bei im Wesentlichen gleichbleibendem procentischen Ammoniakgehalt (0.15 resp. 0.09 pCt.), der Gehalt an Oxybuttersäure stieg (von 0.59 auf 1.49 pCt) während das durch Destillation

¹⁾ *Arch. f. experim. Pathol.* 15, 364.

²⁾ *D. Arch. f. Klin. Med.* 33, 326.

³⁾ *D. Arch. f. Klin. Med.* 37, 580 und 38, 302.

erhältliche Aceton abnahm (von 0.24 bis auf 0.06 pCt.) Für eine Säureüberladung sprach auch der von Minkowski bestimmte niedrige Kohlensäuregehalt des venösen Blutes (19.5 pCt. gegenüber den normalen 35 pCt.). Indessen konnte durch intravenöse Injection von Natriumcarbonat die Patientin nicht gerettet werden, wie nach Walter¹⁾ künstlich mit Säure überladene Thiere. Herter.

Ueber den chemischen Nachweis von gelöstem Blutfarbstoff im Harn von Carl Rosenthal (*Arch. f. pathol. Anat.* 108, 516—521). Die Heller'sche Probe (rothe Färbung des Niederschlages beim Erwärmen mit Natronlauge) gelingt nicht mehr, wenn der Harn unter 1 per M. Blut enthält. Wird der Niederschlag aus 500 ccm Harn verarbeitet, so kann damit die Häminprobe noch sicher angestellt werden bei einem Blutgehalt von 0.5 pCt. Der Niederschlag ist stets etwas eisenhaltig, auch im blutfreien Harn. Struve schlug vor, den Harn alkalisch zu machen, dann Tanninlösung und Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction zuzufügen und mit dem entstandenen Niederschlag die Häminprobe anzustellen, indem man ihn trocken mit etwas Chlorammonium verreibt und in der Kälte mit Eisessig behandelt. Bei Verarbeitung von 500 ccm gelingt dieses Verfahren noch bei 0.5 pCt. Blut im Harn. Der aus stark eiweisshaltigem Harn erhaltene Niederschlag wird am besten verascht und mit Ferrocyankalium auf Eisen geprüft; der Nachweis gelingt noch in 100 ccm Harn mit 0.5 per M. Blut. Verfasser arbeitete mit Unterstützung von E. Salkowski. Herter.

Zur Pathologie der Zuckerharnruhr (Diabetes mellitus) und zur Eisenfrage von Stanislaus Zaleski (*Arch. f. path. Anat.* 104, 91—108). Verfasser machte qualitative (makro- und mikrochemische) und quantitative Eisenbestimmungen in den Organen einer 47jährigen an Diabetes gestorbenen Patientin, welche in den letzten Jahren keine Eisenarzneimittel erhalten hatte. Die qualitativen Proben zeigten keine Ablagerung von eisenreichen Pigmentschollen (Siderosis Quincke's²⁾); das Eisen war in den Geweben diffus vertheilt, wahrscheinlich in Form eines Eisenoxydaluminats, nicht direct nachweisbar durch Tannin oder Natriumsalicylat, wohl aber in den salzsauren Alkohol Bunge's (10 ccm 25 pCt. Salzsäure auf 90 ccm 96 pCt. Alkohol, vergl. diese Berichte XVIII, Ref. 412) übergehend. — Zur quantitativen Bestimmung wurden die Organe (bei 110° getrocknet, nur das Gehirn bei 90°) mit Natriumcarbonat verkohlt und mit Wasser ausgezogen; in dem Rückstand wurde nach der Veraschung das Eisen

¹⁾ *Arch. f. experim. Pathol.* 7, 148, 1877.

²⁾ Ueber Siderosis, Eisenablagerung in einzelnen Organen des Thierkörpers. *Festschr. z. And. u. M. v. Haller*, Bern 1877.

dosirt. In Leber, Knochenmark, Gehirn, Pankreas war die Phosphorsäure im Ueberschuss. Im Mittel wurde gefunden auf 100 Theile Trockensubstanz im Blut 0.3708 pCt. Eisen, in der Leber 0.0685, Milz 0.2240, im Knochenmark 0.0171, Pankreas 0.0440, Gehirn 0.0166 pCt., in der Galle Spuren. Der verschiedene Blutgehalt der Organe verursacht bei Leichentheilen unvermeidliche Fehler. Quincke (l. c.) fand einmal 3.607 pCt. Eisen in einer diabetischen Leber, keines im Gehirn.

Herter.

Ueber das Ozon von Errico de Renzi (*Arch. f. pathol. Anat.* 104, 203—204). Verfasser, welcher mit Unterstützung von Paolo Sgobbio arbeitete, giebt nicht an, mit einem wie hohen Procentgehalt an Ozon er experimentirte. In seinen Versuchen an Fröschen trat erst Verlangsamung der Athmung ein, dann Apnoe, bei Warmblütern zeigte sich nur erstere neben narkotischen Erscheinungen. Auch Reizung der Conjunctiva und Erbrechen wurde beobachtet. Die Athmung von reinem Sauerstoff hatte eine weniger bedeutende Verlangsamung der Athmung zur Folge.

Herter.

Ueber die quantitative Bestimmung der sogenannten reduirenden Substanzen im Harn von E. Salkowski (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1886, 161—163¹⁾). Salkowski lässt 5 ccm Harn, ebenso viel Natronlauge (spec. Gewicht 1.34) und 3 bis 6 ccm. 10proc. Kupfersulfatlösung 5 Minuten lang sieden, verdünnt mit Wasser, säuert mit Salzsäure (nicht zu stark) an, bringt das Volum auf ca. 100 ccm, fällt mit einer verdünnten Lösung von Rhodankalium in möglichst geringem Ueberschuss, sammelt nach 24 Stunden das ausgeschiedene Kupferrhodanür, trocknet bei 115° und wägt es. 607 Theile desselben entsprechen 180 Theilen wasserfreien Traubenzuckers. In 4 Proben normalen Harns (spec. Gewicht 1014 bis 1025) fand Verfasser ein Reductionsvermögen, entsprechend einem scheinbaren Zuckergehalt von 0.254 bis 0.596 pCt., im Mittel 0.408, etwa noch einmal so gross als das nach Flückiger (*diese Berichte* XIX, Ref. 113) bestimmte.

Herter.

Temperaturerniedrigende Wirkung des Morphins auf Tauben von T. Lauder Brunton und J. Theodore Cash (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1886, 241—242). Morphin, welches nach Weir Mitchell auf Vögel schwächer narkotisch wirkt als auf Säugethiere, setzt die Temperatur von Tauben in ähnlicher Weise herab, wie die von Kaninchen und Hunden (Rückert).

Herter.

Zur Frage der Glykosurie von Kratschmer (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1886, 257—259). Bei manchen Personen zeigt der Harn, wenn sie grössere Mengen Bier trinken, deutlichen Zuckergehalt, nachweisbar durch Drehung, Gährung und Reduction.

Herter

¹⁾ Bereits erwähnt in *Berlin. klin. Wochenschr.*

Ueber die Titration des Harnstoffs mittelst Bromlauge nach der Methode des Dr. H. J. Hamburger von E. Pflüger und Friedrich Schenck (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 87, 299—422). Verfasser kritisiren Hamburger's Methode der Harnstoffbestimmung (*diese Berichte* XVIII, Ref. 304). Zunächst ist zu erwähnen, dass in dem von Hamburger gegebenen Recept für die Bromlauge die erforderliche Menge Natriumhydrat, wahrscheinlich durch einen Druckfehler zu niedrig angegeben ist; es scheint 80 statt 30 g heissen zu sollen. Ferner betonen Verfasser in Uebereinstimmung mit Quinquaud gegen Hamburger die grosse Veränderlichkeit des Titres der Bromlauge. Die nach Hamburger für den Harn erhaltenen Zahlen wurden durch Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl's Verfahren in Pflüger-Bohland's Modification¹⁾ controlirt, welche zum Theil von K. Bohland und L. Bleibtreu ausgeführt wurden. Die nach Hamburger erhaltenen Zahlen fielen in Serie I um 2.7 bis 9.1 pCt. zu hoch aus, um so höher, je länger die Lauge einwirkte. Es empfiehlt sich daher nicht, wie Hamburger vorschreibt, mit dem Zusatz von Natriumarsenit 5—10 Minuten zu warten (l. c.) Versuche mit steigendem Ueberschuss an Bromlauge zeigten, dass von einem bestimmten grösseren Ueberschuss ab gewisse, durch kalte verdünnte Bromlauge angreifbare Bestandtheile des Harns rasch gauz verbrannt werden, so dass eine weitere Vergrösserung desselben ohne erheblichen Einfluss auf das Resultat ist. Schliesslich machen Verfasser darauf aufmerksam, wie schwierig das Aufhören der durch die Bromlauge hervorgerufenen Gasentwicklung sich constatiren lässt. Hortel.

Zur Kritik der Harnstoffbestimmung nach Plehn von Fritz Schenck (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 88, 663—572). Plehn (*diese Berichte* VIII, 582²⁾) empfahl, die mit Wasser und mit Natronlauge verdünnte Harnstofflösung mit Knop'scher auf Harnstofflösung gestellter Bromlauge zu titriren bis die Gasentwicklung aufhört. Diese Methode hat, wie Verfasser mit Unterstützung von Pflüger zeigte, dieselben Mängel wie die von Hamburger (*vorhergehendes Referat*). Im Vergleich zu der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl wurden um 4.33 bis 16.73 pCt. zu hohe Werthe erhalten, als der Harn (allerdings, wie es scheint, nur mit Wasser und nicht mit Natronlauge verdünnt) wie oben titirt wurde. (Dass bei Zusatz von Natronlauge weniger Bromlauge verbraucht wird, erhellt aus den von Verfasser ausgeführten Bestimmungen.) Hortel.

¹⁾ *Diese Berichte* XVIII, 462.

²⁾ Auch *Arch. f. Anat. etc.* 1875, 304 und »Ueber die Methode der Harnstoffbestimmung mittels unterbromigsaurer Natrons etc.«, *Laug.-Diss.* Berlin 1875.

Ueber die Bestimmung des Harnstoffs im menschlichen Harn nach der Methode von Knop-Hüfner von E. Pflüger und Friedrich Schenck (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 38, 325—336). Gegen Jacobi (*diese Berichte* XVIII, Ref. 585) bemerken Verfasser, dass die Liebig-Pflüger'sche Titirung den Stickstoffgehalt des Harns mit ausreichender Genauigkeit bestimmt (vergl. *diese Berichte* XIX, Ref. 215). Was die Knop-Hüfner'sche volumetrische Bestimmung anbelangt, so bleiben die mit der verdünnten Lauge der Lehrbücher im Harn erhaltenen Werthe um 13.8 bis 22.2 pCt. gegen die Resultate der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmung zurück. Die unverdünnte Knop'sche Lauge (100 g Natronhydrat in 250 ccm Wasser gelöst, nach dem Erkalten 25 ccm Brom zugefügt), welche auch Jacobi (l. c.) anwandte, lieferte bei 1 proc. Harnstofflösungen einen um 0.37 bis 6.7, im Mittel um 4.4 pCt. zu niedrigen Werthe (nach Hüfner um 4.2 pCt.); 6 Stunden alte Lauge wirkt etwas kräftiger als solche, die bereits 20 Stunden gestanden hat; ist die Kapsel, welche die Harnstofflösung aufnimmt, grösser als 5 ccm, so wird das Deficit bedeutender (Hüfner). Bei Berechnung des Stickstoffgehalts im Harn aus den Resultaten der Knop-Hüfner'schen Bestimmung wird, auch nach Anbringung der Hüfner'schen Correctur noch ein Deficit von 1.2 bis 12.1 pCt. (im Mittel 7.5 pCt.) erhalten gegenüber den nach Kjeldahl erhaltenen Werthen. Hertter.

Ueber den Correctionscoefficienten bei Hüfner's Brommethode von Fritz Schenck (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 38, 511—520). Im Verfolg der im *vorhergehenden Referat* besprochenen Untersuchungen bestimmte Verfasser die Correctionscoefficienten für Laugen verschiedener Stärke. Bei Anwendung einprocentiger Harnstofflösung betrug derselbe für Knop'sche Lauge im Mittel — 4.21 pCt., für stärkere Lauge (100 g Natriumhydrat 150 ccm Wasser, nach der Abkühlung 25 ccm Brom) im Mittel — 1.42 pCt. (+ 0.55 bis — 3.08). Bei Anwendung von Harn wurden, wie Pflüger und Schenck (l. c.) bereits mittheilten, verschiedene Werthe für den Harnstoffgehalt auch dann erhalten, wenn die den verschiedenen Längen entsprechenden Correcturen angebracht wurden; gegenüber der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmung betrug der Fehler in Schenck's Versuchen für Knop'sche Lauge im Mittel — 8.9 pCt., für die stärkere — 7.8 pCt. Hertter.

Prüfung der Harnstoffanalyse Hüfner's mit Hülfe der von uns verbesserten Methode von E. Pflüger und K. Bohland (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 39, 1—17). Der Vergleich der nach Hüfner mit unverdünnter Knop'scher Lauge erhaltenen Harnstoffwerthe mit den nach der verbesserten Bunsen'schen Methode (siehe unten) erzielten, zeigte, dass im Harn nach Hüfner stets zu hohe Werthe ge-

gefunden werden; das Plus schwankte zwischen 0.4 und 10.1 pCt. Wurden die Resultate auf Stickstoff berechnet und mit der nach der modificirten Kjeldahl'schen Methode erhaltenen verglichen, so ergab sich nach Hüfner ein Deficit von -7.4 bis -10.4 pCt. Herter.

Ueber eine Methode den Stickstoff des menschlichen Harnes annäherungsweise schnell zu bestimmen von E. Pflüger und K. Bohland (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 38, 573—575). Auf eine Glasplatte bringt man eine Reihe dicker Tropfen aus mit Wasser angerührtem Natriumbicarbonatbrei, misst mit der Pipette 10 ccm Harn in ein Becherglas und lässt aus der Bürette je 2 resp. 1 ccm Liebig'sche Quecksilberlösung zufließen, bis eine Probe des Harns mit den Bicarbonattropfen gelbe Farbe annimmt. Die Zahl der verbrauchten ccm Quecksilberlösung mit 0.04 multiplicirt, giebt annähernd den procentischen Stickstoffgehalt des Harns an. Beläge z. Th. nach Bleibtreu im Original. Herter.

Verbesserung der Harnstoff-Analyse von Bunsen mit Berücksichtigung der stickstoffhaltigen Extractivstoffe im menschlichen Harn von E. Pflüger und K. Bohland (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 38, 575—624). Die Bunsen'sche Harnstoffbestimmung liefert meist zu hohe Werthe, weil gewisse »Extractivstoffe« des Harns die Resultate erhöhen. Verfasser empfehlen daher, dieselben vorher durch Phosphorwolframsäure zu entfernen. Danach werden um 2.4 bis 11.3 pCt. (im Mittel 7.8 pCt.) niedrigere Werthe erhalten. Dass der mit Phosphorwolframsäure ausgefällte Harn keinen Harnstoff verloren hatte, wurde direct nachgewiesen, ausserdem indirect durch Vergleichung desselben mit Harn, welcher mit absolutem Alkohol oder Alkohol-Aether (19 Volumen) ausgefällt war, also sicher keinen Harnstoff eingebüsst hatte (die Differenzen gegen die nicht verbesserte Bunsen'sche Methode fielen hier etwas niedriger aus). Da nun bei Ausführung der Zersetzung nach Bunsen auch in den ausgefällten Harnproben nach dem gebildeten Ammoniak sich constant ca. 2.9 pCt. mehr Harnstoff berechnet als nach der gebildeten Kohlensäure, so halten Verfasser auch die nach ihrer verbesserten Methode erhaltenen Resultate für Maximalwerthe, welche vielleicht noch weit über dem wirklichen Harnstoffwerth liegen. Aus den vorliegenden Bestimmungen, verglichen mit den nach der modificirten Kjeldahl'schen Methode gewonnenen Zahlen, folgt, dass der menschliche Harn 9.7 bis 16.0 pCt. des Stickstoffs in anderer Form als des Harnstoffs enthalten kann.

Ausführung: Man bestimmt in einem Vorversuch mit 10 ccm Harn, dem 1 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.124) zugesetzt wurde, die erforderliche Menge der Phosphorwolframsäure (eine filtrirte Probe muss bei erneutem Zusatz von Phosphorwolframsäure wenigstens

2 Minuten klar bleiben. Dann mischt man in einem grösseren Kolben 200 ccm Harn, 20 ccm Salzsäure, sowie die erforderliche Menge Phosphorwolframsäure, verschliesst und lässt 24 Stunden stehen. Man filtrirt nun 200 ccm, verreibt dieselben mit Aetzkalkpulver bis zu deutlich alkalischer Reaction, filtrirt, mischt nach E. Salkowski (*diese Berichte* XIII, 778) mit gleichem Volumen alkalischer Baryumchloridlösung (auf 1 L der gesättigten Salzlösung 15—20 ccm Natronlauge vom spec. Gewicht 2.34), filtrirt und erhitzt 15 ccm¹⁾ des Filtrats in zugeschmolzenem Glasrohr auf 220 bis 230⁰ 2). Das gebildete Ammoniak wird mit Magnesia oder Natronlauge destillirt und in $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure aufgefangen titirt. (Das Volumen der Schwefelsäure wird zweckmässig nach dem Ausfall der obigen annäherungsweise Bestimmung des Stickstoffs bemessen.) Die gebildete Kohlensäure wird nach dem Auspumpen absorptiometrisch bestimmt. Letztere Bestimmung ist maassgebend aber zeitraubend; wird nur die Ammoniakbestimmung ausgeführt, so sind 3 pCt. abzuziehen.

Herter.

Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Harnstoffs mit Hypobromitlauge von E. Pflüger (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 88, 503—510). Verfasser versetzt die zu analysirende Harnstofflösung mit gleichen Theilen Natronlauge (1 kg Natr. hydr. alcohol depur. auf 1.5 L destillirten Wassers) nach dem Vorgang von Plehn (*diese Berichte* VIII, 582, siehe oben) und ersetzt nach einigen Stunden das durch die Contraction verlorene Volum durch Wasser. Dieses Gemisch giebt bei Anwendung verdünnter Bromlauge (250 ccm Knop'scher Lauge, welche 1 g Natriumhydrat auf 2.5 ccm Wasser enthält, mit 23 ccm Brom. puriss. und 220 ccm Wasser gemischt⁴⁾), für Lösungen mit 1.0 bis 0.25 pCt. Harnstoff ein Deficit von im Mittel 3.6 bis 3.9 pCt., wie mit Hilfe von K. Bohland festgestellt wurde. (Nach Hüfner wird mit unverdünnter Knop'scher Lauge ein Deficit von 4.2 pCt. erhalten.) Verfasser benutzte einen neuen Apparat, welcher die Verluste von Stickstoffgas verhindert. Die zur Aufnahme der Harnstofflösung bestimmte, mit weit durchbohrtem

¹⁾ Verfasser bestimmten die Correctur, welche durch die Volumänderung der Flüssigkeiten (in Folge Fällungen und Salzbildungen) bedingt wird; vernachlässigt man dieselbe, so entsteht nur ein irrelevanter Fehler.

²⁾ E. Salkowski (l. c.) bestimmte die hierbei eintretende Zunahme der Alkalesconz; Verfasser konnte aber keine Glasröhren erhalten, welche nicht Alkali an die Flüssigkeit abgaben.

³⁾ Beim Mischen ist Erwärmung möglichst zu vermeiden. Die Lauge ist am folgenden Tag zu brauchen; kühl und dunkel aufbewahrt kann sie länger dienen.

Hahn versehene Glaskapsel setzt sich direct in ein graduirtes Absorptionsrohr von 1.5 ccm Weite und 40 ccm Länge fort; letzteres wird mit verdünnter Bromlauge gefüllt, durch einen durchbohrten Gummistopfen verschlossen, welcher ein Glasröhrchen mit Gummischlauch und Quetschhahn trägt und in gebrauchte Bromlauge eingesenkt. Nachdem der Quetschhahn entfernt ist, wird der Glashahn geöffnet, die Mischung der Flüssigkeiten durch öfteres Umdrehen des Apparates befördert, und nach 6 bis 12stündigem Stehen in dem kühlen und möglichst dunklen Gaszimmer wird das entwickelte Gasvolum abgelesen. Die Wasserspannung der Lauge ist mit 94 pCt. in Rechnung zu bringen.

Herter.

Bestimmung des Harnstoffs im menschlichen Harn mit Bromlauge von E. Pflüger und K. Bohland (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 39, 143—158). Verfasser stellten zunächst fest, dass die Grösse des Deficits bei Pflüger's »neuem Verfahren zur Bestimmung des Harnstoffs« (siehe oben) abhängig ist von geringen Verschiedenheiten der Ingredientien der Bromlauge. Bei Anwendung von Apparaten mit grösserer Kapsel (ca. 5 ccm) ergab für Lösungen mit 1.0, 0.5 resp. 0.25 pCt. Harnstoff die Bromlauge aus den Ingredientien A ein mittleres Deficit von 4.97, 4.4 resp. 3.4 pCt., die aus den Ingredientien B dagegen ein Deficit von 2.8 resp. 3.7 pCt., für Lösungen mit 1.0 resp. 0.5 pCt. In den Apparaten mit kleinerer Kapsel (ca. 4.5 ccm.) ergab für Lösungen mit 1.0 resp. 0.25 pCt., die Bromlauge aus A ein Deficit von 4.2 resp. 4.1 pCt., für Lösungen mit 1.0 resp. 0.5 pCt. Harnstoff die aus B ein Deficit von 2.4 resp. 2.5 pCt. Verfasser empfehlen daher, die Ingredientien der Bromlauge in möglichst grosser Menge vorrätig zu halten und für neue Ingredientien die für die einzelnen Apparate erforderliche Correctur auf's neue zu bestimmen. Für die Harnstoffbestimmung im menschlichen Harn ist es nöthig, die »Extractivstoffe« durch Phosphorwolframsäure und Salzsäure möglichst auszufüllen. Das Verfahren ist oben bei der Beschreibung der »Verbesserung der Harnstoffanalyse von Bunsen« näher mitgetheilt. Von dem ausgefüllten filtrirten und durch Aetzkalk alkalisirten Harngemisch filtrirt man so viel Cubikcentimeter in ein 100 ccm Kölbchen, dass bei der späteren Auffüllung die Flüssigkeit nicht über 1 pCt. Harnstoff enthält, fügt dazu destillirtes Wasser bis 50 ccm, das gleiche Volum der oben erwähnten starken Natronlauge und schliesslich in vorgeschriebener Weise Wasser bis zur Marke. Bei der Kleinheit des angewandten Harnvolumen ist sehr sorgfältiges Arbeiten erforderlich. So wurden Werthe erhalten, welche für einen Harn um — 2.1 bis + 1.4 pCt., für einen anderen um + 0.7 bis + 5.2 pCt. von den nach der verbesserten Bunsen'schen Methodo gelieferten Zahlen abwichen; im Mittel aller Bestimmungen betrug die Abweichung + 1.3 pCt. Herter.

Ueber die Natur der normalen Athemreize und den Ort ihrer Wirkung von N. Zuntz und J. Geppert (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 38, 337—338). Bei Muskelarbeit findet eine Steigerung der Athemthätigkeit statt. Diese Erscheinung kann nach den Versuchen der Verfasser an Hunden nicht durch Nerveneinfluss erklärt werden, denn die Steigerung der Athmung fand auch statt, wenn die Muskeln durch künstliche Reizung zur Contraction gebracht wurden, während die nervöse Verbindung zwischen denselben und dem Athemcentrum sowie zwischen letzterem und der Lunge getrennt war. Während der Arbeit war das Blut arterieller, das heisst es enthielt mehr Sauerstoff und weniger Kohlensäure als normal, da die gesteigerte Athmung die Wirkung der Arbeit (Vermehrung von Sauerstoffverbrauch und Kohlensäurebildung) übercompensirte. Verfasser schliessen daraus, dass während der Muskelarbeit ein die Athemcentra erregender bisher noch unbekannter Stoff in das Blut übergeht, welcher auch bei Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff eine Zeit lang wirksam bleibt.

Herter.

Ueber die Bildung von Kohlenoxyd bei der Einwirkung von Sauerstoff auf pyrogallussaures Kalium von Br. Tacke (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 38, 401—416). Verfasser constatirte, dass die von Hempel¹⁾ zur Sauerstoffabsorption empfohlene Mischung (1 Volumtheil einer 25 procentigen Lösung käuflicher Pyrogallussäure²⁾ auf 6 Theile einer ca. 60 procentigen Kalilauge) Kohlenoxyd entwickelt. 28 ccm der Mischung lieferten mit 120 resp. 90 ccm Luft 0.18 resp. 0.12 ccm Kohlenoxyd, 30 ccm derselben mit 90 ccm eines ca. 60 pCt. Sauerstoff enthaltenden Gases 1.93 ccm Kohlenoxyd. Verfasser schliesst sich der Warnung Kreuzler's vor dem Gebrauch des pyrogallussauren Kalium für die exacte Gasanalyse an, trotz der Vertheidigung Hempel's (*diese Berichte* XVIII, 267, 1800). — Die vorliegenden Bestimmungen wurden nach Geppert's³⁾ Verfahren ausgeführt durch Verbrennung mit Knallgas, welches bei Anwendung schmaler Elektroden (nach Kreuzler) möglichst rein erhalten wurde.

Herter.

Das Schicksal des Morphins im Organismus von Julius Donath (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 38, 528—548). Der Nachweis des Morphin im Harn gelang Verfasser nicht, selbst bei einem Morphinisten, der während 48 Stunden 1.5 g subcutan erhalten hatte. In einem Falle, wo 0.36 g injicirt waren, wurde auch nach Morphin-

¹⁾ *Neue Methoden zur Analyse der Gase* 1880, 45.

²⁾ Die Säure schmolz bei 130—131°.

³⁾ *Diese Berichte* XV, 1882. J. Geppert. *Die Gasanalyse und ihre physiologische Anwendung nach verbesserten Methoden*, Berlin 1885.

schwefelsäure vergeblich gesucht (vergl. Stolnikow, *diese Berichte* XVII, Ref. 384). Auch Dehydromorphin (so nennt Verfasser das Pseudomorphin Hesse's, *diese Berichte* XVII, 76), dem Marmé¹⁾ die nach Morphinziehung auftretenden Symptome zuschrieb, fand sich nicht. Zum Harn zugefügtes Morphin, in der Minimaldosis von 0.2 p. M., liess sich rein gewinnen, wenn 1 L Harn mit etwas Salzsäure auf 150 ccm eingeengt, mit Kaliumquecksilberjodid ausgefällt, der Niederschlag in salzsaurem Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die erhaltene Lösung eingeengt, mit Ammoniak eingedampft, der Rückstand mit heissem Alkohol ausgezogen, das Extract eingedampft, in wenig heissem salzsaurem Wasser gelöst und die eben ammoniakalisch gemachte Lösung 24 Stunden stehen gelassen wurde. Das Verfahren von Uslar-Erdmann, Kauzmann²⁾ und Landsberg³⁾ versagte unter diesen Umständen, ebenso die Fällung mit phosphormolybdänsaurem Natron, welche erst bei 0.3 g Morphin gelingt. Ein nicht ganz sicheres Resultat wurde bei 0.2 g nach Notta und Luga⁴⁾ erhalten, welche empfehlen, 1 L Harn mit 100 ccm basischem Bleiacetat auszufällen, den Bleiüberschuss mit Schwefelsäure (1:10) zu entfernen, das ammoniakalisch gemachte Filtrat mit 100 ccm heissem Amylalkohol zu schütteln, letzterem durch schwefelsaures Wasser das Morphin zu entziehen und aus der wieder ammoniakalisch gemachten Lösung schliesslich mit Amylalkohol das Morphin in reinem Zustand auszuschütteln.

Dehydromorphin konnte noch zu 0.1 g in 1 L Harn nachgewiesen werden, indem der Rückstand des mit etwas Essigsäure eingedampften Harns mit heissem Alkohol ausgezogen und der Rückstand des Alkoholextractes, mit Essigsäure versetzt und in wenig heissem Wasser aufgenommen, mit heissem Amylalkohol ausgeschüttelt wurde. Die zurückbleibende wässrige Lösung eingedampft und mit concentrirtem Ammoniak versetzt, liess beim Kochen reines Dehydromorphin fallen. — Eine 0.22 p. M.-Lösung in Harn, mit einigen Tropfen Salzsäure auf 150 ccm eingeengt, lieferte eine Phosphormolybdänsäurefällung, welche, mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht, beim Schütteln von heissem Amylalkohol einen grossen Theil des Dehydromorphin abgab. — Bei der obigen Behandlung der aus dem Kaliumquecksilberjodidniederschlag gewonnenen Substanzen bleibt das Dehydromorphin nach Verfasser unter den in heissem Alkohol unlöslichen Substanzen zurück. Durch Kochen der mit con-

¹⁾ *Deutsche med. Wochenschr.* 1883, 14, vergl. Hermann, *Experim. Toxikologie*, 371.

²⁾ *Zeitschr. f. analyt. Chem.* 8, 103, 240.

³⁾ *Anh. f. d. ges. Physiol.* 23, 413.

⁴⁾ *Chem. Centralbl.* 1885, 52, *Arch. d. Pharm.* [3] 23, 512.

centrirtem Ammoniak erhaltenen Lösung wird es wie oben erhalten. — In wässriger Lösung führt salpetersaure Lösung von phosphormolybdänsaurem Natron das Morphin in Dehydromorphin über. Letzteres wird durch folgende Modification der Husemann'schen¹⁾ Morphinreaction erkannt. Mit 8 Tropfen Schwefelsäure (2:1 Wasser), erwärmt, färbt es die Flüssigkeit schön blaugrün; vorsichtige Verdünnung mit Wasser färbt rosenroth, Zusatz von Oxydationsmitteln (concentrirte Salpetersäure, Natriumnitrit, Natriumhypochlorit) färbt die verdünnte Flüssigkeit prachtvoll violett. (Morphin dagegen giebt mit obiger Schwefelsäure zunächst rosenrothe Färbung, welche durch Oxydationsmittel in Himbeerroth übergeführt wird). Im übrigen giebt es Morphinreactionen. Herter.

Experimentelle Untersuchungen zur Physiologie des Geruchs von Ed. Aronson (*Arch. f. Anat. u. Physiol., physiol. Abth.* 1886, 321—357). Verfasser, welcher mit Unterstützung von H. Krones arbeitete, wendet sich gegen den Satz E. H. Weber's, dass nur gas- oder dampfförmige Körper riechen; werden die Substanzen in einer die Schleimhaut nicht reizenden Salzlösung (mit 0.7% pCt. Cehloratrium²⁾) in die Nasenhöhle gebracht, so werden sie auch gerochen, die günstigste Temperatur liegt bei ca. 40°. Für Nelkenöl betrug das Optimum 50—100 mg auf 100 ccm Salzsäurelösung, das Minimum 0.01 mg, (übereinstimmend mit Valentin's Angabe für den Minimalgehalt in der Luft), für Campher betrug das Minimum 1,0 mg in 100 ccm Lösung, für Eau de Cologne 100 mg, für Cumarin 0.01—0.001 mg, für Vanillin 1 mg.

Verfasser stellt den Satz auf, dass die Elemente nicht riechen, sondern nur ihre Verbindungen. Durch die Anwendung von Lösungen überzeugte sich Verfasser, dass vielen Körpern ein Geruch zukommt, denen man ihn bisher absprach, z. B. Natriumphosphat, Natriumbicarbonat, Magnesiumsulfat, deren Gerüche einander ähnlich gefunden wurden. Natrium- und Kaliumcarbonat riechen ähnlich unangenehm, Natrium- und Kaliumhydrat brenzlich, Schwefelsäure und Phosphorsäure »säuerlich«, Kaliumpermanganat eigenthümlich angenehm mit stärkerem Nachgeruch. — Wird dieselbe Substanz anhaltend gerochen, so ermüdet der Nervus olfactorius (nach 1—12 Minuten) so dass der Geruch dieser und gewisser anderer Substanzen nicht mehr wahrgenommen wird; der Geruch einer zweiten Gruppe von Substanzen wird jetzt in geschwächter, der einer dritten Gruppe

¹⁾ *Am. Chem. Pharm.* 128, 303, 1863.

²⁾ Statt dessen kann auch Natriumbicarbonat, -sulfat oder -phosphat und Magnesiumsulfat dienen; für diese Salze ist resp. die 2-, 4-, 6-, 6-fache Concentration erforderlich.

dagegen in ungeschwächter Intensität empfunden; Verfasser schliesst daraus, dass eine Classe von Riechstoffen einen Bezirk der Geruchsnerven maximal erregt, einen zweiten wenig, einen dritten gar nicht erregt. — Schliesslich bespricht Verfasser den elektrischen Geruch.

Hertor.

Priestley's Versuch, mit Wasserthieren und Wasserpflanzen wiederholt von N. Gréhant (*Compt. rend.* 103, 418—410). In 2 Standcylinder à 1 L thut man je einen Fisch, füllt sie mit Wasser bringt in das eine Gefäss ausserdem noch 15—20 g Blätter von *Potamogeton lucens*, schliesst beide mit Kautschukhäuten und legt sie horizontal in ein mit kaltem Wasser gefülltes Aquarium. In dem die Blätter enthaltenden Gefäss bleibt der Fisch munter, und die aus dem Wasser ausgepumpten Gase enthalten (ausser Kohlensäure) bis zu 30 pCt Sauerstoff. Im andern Gefäss zeigt der Fisch nach gewisser Zeit Athemuoth (legt sich horizontal oder dreht sich um seine Axe) und die aus dem Wasser ausgepumpten Gase sind sauerstofffrei und enthalten mehr Kohlensäure als die aus dem ersten Gefässe. Durch das Chlorophyll ist also, wie bekannt, Kohlensäure in Sauerstoff zerlegt worden.

Gabriel.

Analytische Chemie.

Ueber die Anwendung des Natriumthiosulfats an Stelle des Schwefelwasserstoffgases im Gange der qualitativen chemischen Analyse von G. Vortmann (*Monatsh. f. Chem.* 7, 418—428). Verfasser scheidet bei der qualitativen Analyse die Elemente nacheinander in folgenden Gruppen ab: I. mit Salzsäure: Hg₂, Ag, Pb. II. mit Schwefelsäure Pb, Ba, Sr, Ca. III. mit Natriumthiosulfat (in der Hitze): Hg, Bi, Cu, As, Sb, Sn; ev. auch Cd, Al, Cr, Ur. IV. mit Ammoniumsulfid: Cd und Metalle der Schwefelammoniumgruppe. V. Im Filtrat von IV wird nach Eindampfen mit Salzsäure auf Sn, Ca, Mg geprüft. Der Nachweis der Elemente in den Gruppen erfolgt wie üblich.

Gabriel.

Volumetrische Bestimmungsmethode von Sulfaten von H. Quantin (*Compt. rend.* 103, 402—403) beruht darauf, dass man zu einer salzsauren Lösung von Baryumchromat das fragliche Sulfat (in welchem die Schwefelsäure bestimmt werden soll) hinzufügt [Fällung von Baryumsulfat], dann mit Ammoniak den Rest des Baryumchromats nieder-

schlägt und in der klaren Lösung den Rest der Chromsäure, welche der zu bestimmenden Schwefelsäure Aequivalent ist, mit Eisenoxydsalz misst.

Gabriel.

Eine Anwendung der Kupferreductionsprobe auf die quantitative Bestimmung von Arsen von Henry Carmichael (*Amer. Journ. XXXII*, 129—132). In die zu untersuchende, starksalzsaure Lösung, welche, wenn sie Arsensäure enthält, vorher reducirt werden muss, bringt man ein Stück Kupferblech. Hat dasselbe durch den Arsenbeschlag eine bestimmte, graue Färbung angenommen, so ersetzt man es durch ein neues von derselben Grösse und fährt so fort bis die Lösung erschöpft ist. Hat man vorher die Quantität Arsen bestimmt, welche erforderlich ist, um dem Kupferblech jene Färbung zu ertheilen, so kann man aus der Anzahl der verbrauchten Bleche die Menge des Arsens berechnen.

Freund.

Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure auf Kieselsäure und Silicate; vorläufige Notiz von J. B. Mackintosh (*Chem. News 54*, 102). Der Verf. hat das Verhalten einer grösseren Anzahl von Silicaten gegen Fluorwasserstoffsäure untersucht und glaubt aus seinen Beobachtungen den Schluss machen zu können, dass diejenigen Mineralien, welche ein mehr condensirtes Molekül besitzen, schwieriger von der Säure angegriffen werden, als solche, deren Molekül einfach construirt ist.

Freund.

Ueber die chemische Zusammensetzung von Herderit und Beryll, nebst einer Notiz über die Fällung des Aluminiums und die Trennung des Berylliums und Aluminiums von S. L. Penfield und D. N. Harper (*Amer. Journ. XXXII*, 107—117). Auf Grund mehrerer Analysen glauben die Verfasser, dass das Mineral Herderit eine isomorphe Mischung von Ca Be FPO_4 und Ca Be (OH) PO_4 sei, d. h. also Phosphorsäure, in welcher zwei Wasserstoffatome durch ein zweiwertiges Element und das dritte durch ein anderes bivalentes Element ersetzt sind, dessen freie Affinität durch Fluor oder ein Hydroxylgruppe gesättigt ist. Für den Beryll, von welchem ein besonders reines Exemplar der Untersuchung unterworfen wurde, stellen sie die Formel $\text{H}_2 \text{Be}_6 \text{Al}_4 \text{Si}_{12} \text{O}_{37}$ auf. Endlich haben die Verfasser die bisher üblichen Methoden der Trennung des Aluminiums vom Beryllium einer Prüfung unterzogen.

Freund.

Ueber die behauptete Reduction des salpetersauren Eisenoxyds von Georg Lunge (*Chem. News 54*, 27).

Freund.

Eine neue Reaction zur Nachweisung geringer Mengen Blausäure von G. Vortmann (*Monatsh. f. Chem. 7*, 416—417). Die zu untersuchende Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen Kaliumnitrit-

lösung und 2—4 Tropfen Eisenchloridlösung, dann bis zur Hellgelbfärbung mit Schwefelsäure versetzt, aufgeköcht, gekühlt, mit Ammoniak versetzt, filtrirt und im Filtrat mittelst verdünntem, farblosem Ammoniumsulfid auf Nitroprussidkalium geprüft, welches bei grösseren Mengen violette, bei geringeren bläulichgrüne Färbung bewirkt. Die Grenze der Reaction liegt bei einer Verdünnung von 1:312.500. [Die Berlinerblau- resp. Rhodanreaction hat die Grenze 1:50000 resp. 1:4.000.000.]

Gabriel.

Ueber die Bestimmung von Essigsäure in Flüssigkeiten, welche organische Materie enthalten, durch Destillation von H. W. Wiley (*Chem. News* 54. 34). Der Verfasser hat 100 ccm frischer Milch mit verschiedenen Mengen von $\frac{1}{2}$ normaler Essigsäure versetzt, 100 ccm alsdann abdestillirt und die in das Destillat übergegangene Essigsäure bestimmt. Aus den gewonnenen Versuchszahlen macht er einen Rückschluss auf die Bestimmung von Essigsäure in saurer Milch. Da hierbei auch etwas Milchsäure mechanisch mit in das Destillat übergerissen wird, so hat er in besonderen Versuchsreihen die Menge derselben festgestellt, und er giebt an, in welcher Weise dieselbe in Abzug zu bringen ist.

Freund.

Zum quantitativen Nachweise von Methoxyl von S. Zeisel (*Monatsh. f. Chem.* 7, 406—409). Verfasser hat sein Verfahren zur Bestimmung von Methoxyl (*diese Berichte* XIX. Ref. 143) auch für die Untersuchung von leicht flüchtigen Verbindungen anwendbar gemacht, indem er die Zersetzung der fraglichen im Kügelchen abgewogenen Substanz mit Jodwasserstoff sowie im geschlossenen Rohr bei 130° vornimmt, darnach den Inhalt des Rohres (welches auf der einen Seite, wie üblich, ausgezogen ist, auf der andern ein cylindrisches Glasrohr von ca. 1—2 mm Lumen angelüthet trägt) durch einen Kohlen säurestrom in ein Siedekölbchen drängt und nun wie früher verfährt. — Die Methode ist für die Prüfung von Methylalkohol gut verwendbar, ferner zur Bestimmung von Aethoxyl, ist dagegen nicht brauchbar, wenn schwefelhaltige Methyläther vorliegen.

Gabriel.

Bericht über Patente

von Arthur Lehmann.

Metalle. Emil Möhlau in Düsseldorf und Aug. Schnakenberg in Barmen-Ritterhausen. Neuerung bei dem durch Patent No. 19722 geschützten Verfahren zur Verbleiung von Metallen. (D. P. 36707 vom 19. November 1885, Kl. 48. Zusatz zum D. P. 19722 vom 6. December 1881.) Nach dem Hauptpatent wird das zu verbleiende Metall in einer verdünnten Schwefelsäurelösung rein abbeizt, dann mit Wasser gut abgespült, mit Löthwasser (Auflösung von Zink in Salzsäure) bestrichen und verzinkt. Sodann wird auf die rein abgeputzte Fläche Hartblei mittelst der Wasserstoffflamme aufgeschmolzen und die Oberfläche bearbeitet. In dem Zusatz wird nun angegeben, dass an Stelle der Wasserstoffflamme auch eine Wassergasflamme oder Flammen aus Gemischen von Wasserstoff und Wassergas angewendet werden können.

Karl Berg in Evekling bei Werdohl. Verfahren zur Herstellung von Kupferröhren ohne Naht, Falz oder Löthung und ohne Giessen und zur Herstellung solcher Kupferwalzen für Kattundruckerei, Papierfabrikation etc. (D. P. 36720 vom 31. Januar 1886, Kl. 48.) Um dichte, homogene und blasenfreie Kupferrohre herzustellen schlägt man auf dünnwandige Kupferrohre, die innen gefettet sind, galvanisch Kupfer nieder und verarbeitet die so erhaltenen dickwandigen Kupferrohre in bekannter Weise durch Ziehen etc. In ähnlicher Weise werden Cylinder auf elektrischem Wege mit einem Kupferüberzuge versehen, der durch Ziehen, Walzen oder Hämmern verdichtet, dann abgedreht und polirt wird. Die Walzen lassen sich wegen der Homogenität des Kupferüberzuges gut poliren und eignen sich zum Graviren der feinsten Muster.

Friedrich Wilhelm Koffler und Eduard Zwierzina in Unt. St. Veit bei Wien. Verfahren zum Ueberziehen von Eisenblech und Eisengegenständen mit Metallen oder Legirungen auf heissem Wege. (D. P. 36706 vom 17. November 1885, Kl. 48.) Beim Ueberziehen von Eisen mit geschmolzenem Zink bildet sich auf dem Eisen diesem zunächst eine Schicht aus einer hochschmelzenden Eisenzinklegirung. Diese Schicht wird nach dem vorliegenden Verfahren dadurch blosgelegt, dass man beim Verzinken das überschüssige Zink in noch flüssigem Zustande abstreift. Die so verzinkten Eisengegenstände sind dann geeignet

durch Eintauchen in geschmolzenes Silber u. dergl. versilbert zu werden. Auch hier wird das noch flüssige, überschüssige Silber u. dergl. durch Bürsten entfernt.

Metalloide. Léon Régi und Louis Desjardins in Toulouse, Haute-Garonne, Frankreich. Verfahren und Apparate zur Darstellung von Schwefelkohlenstoff. (D. P. 36711 vom 10. December 1885, Kl. 12.) Durch Glühen von Alkali- und Erdalkalisulfaten mit Kieselsäure oder unter Zuleiten von Salzsäuredampf soll sich Schwefligsäure bilden, welche direct über glühende Kohlen geleitet wird. Die hierbei entstehenden Schwefelkohlenstoffdämpfe werden condensirt. Der Apparat besteht aus zwei in einem Ofen nebeneinander liegenden Retorten, die einzeln beheizt werden, und aus dem Kühler.

Alkalische Erden. J. Wilson, North of England Chemical Works, Berwick-on-Tweed. Zersetzen von Chlormagnesiumlauge. (E. P. 3098 vom 10. März 1885.) Wenn man Chlormagnesiumlauge zum Eindicken und Zersetzen in einen Heerdofen einführt (vergl. E. P. 5975/84, diese Berichte XVIII, Ref. 306), so zeigen sich verschiedene Uebelstände, indem die Chlormagnesiumlauge in das Bett des Heerdes eindringt, der Rückstand dem Heerde adhärirt und der Ofen durch die von Zeit zu Zeit erfolgende Einführung grösserer Chlormagnesiummengen abgekühlt wird. Diesen Uebelständen wird dadurch abgeholfen, dass man die Lauge in einem constanten Strom in den Ofen einfliesen und sofort durch eine passende Substanz absorbiren lässt. Man dampft die Lauge zunächst bei 149° ein, bis sie beim Abkühlen einer Probe gut erhärtet. Dann lässt man sie in den Ofen laufen und dabei von Eisenoxyd oder einem thonerde- oder kieselerdeartigen Körper oder am besten von dem Rückstand einer vorhergehenden Operation (also von Magnesia, die eventuell mit Chlorkalium, Manganoxyd etc. gemischt ist) aufsaugen. Das mit der Flüssigkeit gesättigte Absorptionsmittel wird dann nach einer heisseren Stelle des Ofens geschoben und sodann entweder in einem Muffelofen unter Einführung von Luft oder in einem gewöhnlichen Ofen mittelst überhitzten Wasserdampfes erhitzt, wobei Chlor neben Chlorwasserstoff entwickelt wird.

Sprengstoffe. Alfred Nobel in Paris. Gefahrlose Explosivstoffe. (D. P. 36872 vom 4. August 1885, Kl. 78.) Die Sauerstoffträger Kalium-, Natrium- oder Baryumnitrat oder chlorsaures und überchlorsaures Kalium, welche ohne Beimischung brennbarer Stoffe nicht explodirbar sind, werden explosionsfähig und entwickeln eine bedeutende Explosivkraft, wenn man sie innig mit einem leicht vertheilbaren und detonationsfähigen Explosivstoff, wie Nitroglycerin, Nitro-

zucker oder Nitrocellulose mengt. So verwendet man für Sprengzwecke ein Gemisch von 75 bis 80 Theile der genannten Salze und 20 bis 25 Theile Nitroglycerin. Für Schiesszwecke setzt man den Salzen 5 bis 15 pCt. Nitroglycerin oder 10 bis 30 pCt. mittelst aufgelöster Nitrocellulose verdicktes Nitroglycerin oder Nitrozucker oder Nitrocellulose hinzu. Im ersten Falle zündet man mittelst einer sehr kräftigen Fulminatkapsel, im letzteren mittelst einer kleinen Zündpatrone aus Schiesspulver.

Jacob Engels in Kalk bei Deutz. Neuerung bei der Darstellung des durch Patent No. 10232 geschützten Sprengmittels (D. P. 36705 vom 16. October 1886, Kl. 78. Zusatz zum D. P. 10232 vom 28. November 1879¹⁾). Zu den früher verwendeten Substanzen werden noch Salpeter, Ammoniumnitrat, -sulfat oder chlorid und Nitrokohlenwasserstoffe, wie Nitrobenzol, Nitrotoluol, Nitronaphthalin, Nitrophenol, hinzugesetzt, sodass die Masse jetzt besteht aus 5—10 Theilen Pyroxylin, 70—60 Theilen Nitroglycerin, 15.5—18 Theilen Pyropapier (nitrierte mercerirte Papierfaser), 0.5 Theilen Nitrostärke, 0.5—1 Theilen Nitromannit, 0.5 Theilen Nitrobenzol, 10—30 Theilen Ammoniaksalz, 0.5 Theilen Wasserglas und 8—10 Theilen Salpeter.

Organische Verbindungen (diverse). Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Aldehyden der Chinolinreihe (D. P. 36964 vom 29. December 1885, Kl. 22) Chinaldin wird mit überschüssigem Chloral auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich die beiden Körper unter Wasserabspaltung vereinigen, was durch Zusatz von Chlorzink beschleunigt werden kann. Das Produkt entspricht der Formel: $C_9H_8N.CH = CH.CCl_3 + H_2O$ und bildet weisse, bei 148° schmelzende Nadeln. Man kann zwar daraus durch Oxydation etwas α -Chinolylaldehyd, $C_9H_8N.CHO$ gewinnen, besser aber ist es, zunächst durch Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge und nachheriges Versetzen mit einer Mineralsäure die α -Chinolylacrylsäure, $C_9H_8N.CH = CH.CO_2H + H_2O$, darzustellen. Dieselbe wird dann am besten mit Permanganat oxydirt unter Zusatz von Benzol, das den gebildeten Aldehyd aufnimmt und der weiteren Einwirkung des Oxydationsmittels entzieht. Beim Abdestilliren des Benzols hinterbleibt der α -Chinolylaldehyd, der in weissen Nadeln krystallisirt. Wie Chinaldin wirken Lepidin und andere im Pyridin-kern methylylirten Chinoline. Statt Chloral kann auch Bromal verwendet werden. Die Aldehyde sind sehr reaktionsfähige Körper, aus denen durch Condensation mit anderen Chinolinverbindungen Körper von antipyretischen Eigenschaften gewonnen werden.

¹⁾ Diese Berichte XIII, S. 1765.

Fettindustrie. F. W. Greene, Philadelphia, Penns. U. S. A. Gewinnung von Oel und Eiweissstoffen aus Korn etc. (E. P. 3101 vom 10. März 1885). Bei der Fabrikation von Stärke etc. verbleibt nach dem Absetzen der Stärke eine milchige Flüssigkeit, welche eine Emulsion von Oel und einer eiweissartigen Substanz mit Wasser ist. Aus dieser Flüssigkeit werden Oel und Eiweiss durch Kochsalz, verdünnte Säure oder besonders durch Aluminiumsulfat niedergeschlagen, oder man lässt die Emulsion gähren, wobei ein Schaum sich oben absetzt, der fast alles Oel und Eiweiss enthält. Aus der abgeschiedenen Masse kann das Oel durch Pressung oder durch Extraction mit Benzin, Schwefelkohlenstoff etc. gewonnen werden. In ähnlicher Weise können die Rückstände bei der Fabrikation von Spiritus aus Korn oder dergleichen behandelt werden. Der Eiweissstoff, den man erhält, kann als Dünger verwendet werden.

Frau Baudot geb. Anne Jollet in Paris. Behandlung roher Fettsäuren mit Alkali an Stelle des Auspressens zur Entfernung der Oleïnsäure (D. P. No. 37397 vom 13. Februar 1886, Kl. 23). Die rohen Fettsäuren werden bei 65—90° mit einer verdünnten Lösung von Potasche oder Soda gut durchgerührt. Hierbei verbindet sich zunächst die Oelsäure mit dem Alkali zu Seife und bildet einen Niederschlag, der sich von den geschmolzenen Fettsäuren scheidet und abgezogen wird. Die geschmolzenen Fettsäuren werden dann mit Wasser, verdünnten Säuren und schliesslich nochmals mit Wasser gewaschen.

Farbstoffe und Farben. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung der den Hauptbestandtheil des G-Salzes des Patentes No. 3229 bildenden β -Naphtholdisulfosäure (D. P. 36491 vom 1. März 1884, Kl. 22; II. Zusatz-Patent zu No. 3229 vom 24. April 1878¹⁾). Die β -Naphtol- γ -Disulfosäure bildet einen Hauptbestandtheil des nach dem Hauptpatent zu erhaltenden G-Salzes. Man kann sie aus diesem erhalten, indem man die verunreinigenden Säuren in der unten angegebenen Weise mit Diazoverbindungen ausfällt. Die Saure lässt sich aber auch durch directes Sulfiren von β -Naphtol bei mittlerer Temperatur und längerer Einwirkungsdauer erhalten. So kann man durch Einrühren von 1 Theil gepulvertem Naphtol in 5 Theile auf 0° abgekühlte Schwefelsäure von 66 B. Naphtylschwefelsäure herstellen und aus dieser durch Steigern der Temperatur auf 60° während 36 Stunden die β -Naphtol- γ -Disulfosäure bereiten, die sich aus der Schmelze ausscheidet. Zur

¹⁾ Diese Berichte XII, S. 144, 2108.

Reinigung bedient man sich der fractionirten Krystallisation der Salze. Die Baryt- und Natronsalze der verunreinigenden Säuren sind schwerer löslich, als die entsprechenden Salze der γ -Säure; beim Kalisalz verhält es sich umgekehrt. Ferner kann man die Trennung durch fractionirte Fällung mit Diazoverbindungen vollziehen. Die neue Säure bildet z. B. mit Diazo- α -Naphthalin in verdünnter alkalischer Lösung nicht sogleich Farbstoffe, so dass sich die begleitenden Säuren durch den Zusatz einer äquivalenten Menge Diazo- α -Naphthalin ausfällen lassen.

A. Leonhardt & Co. in Mühlheim, Hessen. Verfahren zur Darstellung gelber basischer Azofarbstoffe aus diazotirtem Metanitrilanilin etc. und Metaphenylendiamin (D. P. 37021 vom 5. August 1885, Kl. 22). Aus Diazobenzol und Metaphenylendiamin wird bekanntlich der als Chrysoidin bezeichnete Farbstoff gewonnen. Ersetzt man nun den Diazokörper durch nitrirte Substitutionsproducte, so entstehen nitrirte Derivate von basischer Natur, die Seide, Wolle und Baumwolle gelb bezw. braun färben und welche unter dem Namen »Azophosphine« zusammengefasst werden sollen; sie lösen sich in Wasser. Infolge der Anwesenheit einer Nitrogruppe werden die Salze durch grössere Mengen Wassers leicht zersetzt, weshalb der Lösung stets einige Tropfen Säure zugesetzt werden müssen.

Zur Herstellung der Farbstoffe werden *m*-Nitrilanilin, *m*-Nitroorthotolidin, *m*-Nitroparatolidin oder *m*-Nitroamidobenzoësäure diazotirt und dann mit *m*-Phenylendiamin oder *m*-Toluylendiamin combinirt. Beispielsweise werden 13,8 kg Metanitrilanilin in 24 kg Salzsäure und 200 l Wasser gelöst und durch Zusatz einer Lösung von 7 kg Natriumnitrit diazotirt. Das Reactionsproduct wird nach einigem Stehen mit einer wässrigen Lösung von 18 kg salzsaurem Metaphenylendiamin in 200 l Wasser vereinigt. Der Farbstoff entsteht sofort und wird durch Umlösen und Aussalzen gereinigt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung blaugrüner Farbstoffe und zwar Sulfosäuren benzylirter Pseudorosaniline. (D. P. 37067 vom 10. December 1885, Kl. 22.) Das Ausgangsmaterial für die Herstellung der Farbstoffe bilden die Amidoleukobasen, welche durch Reduction der durch Condensation von Metanitrobenzaldehyd mit alkylirten Anilinen entstehenden Nitroleukobasen erhalten und Pseudoleukaniline genannt werden (E. und O. Fischer, Diese Berichte Bd. 12 S. 802, O. Fischer und I. Ziegler, Diese Berichte Bd. 13 S. 671). Es wird Metanitrobenzaldehyd mit Dimethylanilin, Diäthylanilin, Monomethylanilin, Monoäthylanilin und Gemischen derselben condensirt. Durch Reduction erhält man Tetramethyl-, Trimethyl-, Dimethyl-,

Tetraäthyl-, Triäthyl- und Diäthyl-Pseudoleukanilin. Diese Basen werden nun benzylirt, indem man sie mit Chlorbenzyl und der äquivalenten Menge einer 10procentigen Natronlauge in Autoklaven während 4 bis 6 Stunden auf etwa 115° C. erhitzt und das Reactionsproduct durch längeres Hindurchleiten von Wasserdampf reinigt. Man wendet soviel Benzylchlorid an, dass die noch freien Amidwasserstoffe durch Benzyl ersetzt werden. Die getrockneten Basen werden durch stark rauchende Schwefelsäure sulfonirt. Die Benzylgruppen sind die Träger der Sulfogruppen, so dass die Zahl der Sulfogruppen gleich der Zahl der Benzylgruppen ist. Die Sulfosäuren werden dann mit Braunstein, Bleisuperoxyd u. dgl. oxydirt. Die Farbstoffe werden durch Kochsalz ausgesalzen und als Natronsalze in den Handel gebracht. Sie färben bläulich grün. Wolle wird in saurem Bade leicht, gleichmässig und waschecht angefärbt.

Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher blauer Rosaniline durch Einwirkung der Diamine der Benzolreihe auf Rosaniline und zur Oxydation der mit den Farbstoffen erzielten Farben auf der Faser. (D. P. 36900 vom 11. März 1886, Kl. 22.) Die Diamine des Benzols, Toluols und Xylols wirken auf Rosanilin in ähnlicher Weise ein wie das Anilin bei der Fabrikation des Anilinblaus, geben aber Producte, deren salzsaure Salze in Wasser leicht löslich sind, während die salzsauren Salze der phenylirten Rosaniline in Wasser nahezu unlöslich sind. Man schmelzt zur Darstellung eines derartigen wasserlöslichen blauen Rosanilins das Rosanilin unter Zusatz von etwas Benzoësäure mit dem gleichen Gewicht von Paraphenylendiamin während 3 bis 4 Stunden bei 180°. Anstatt des Rosanilins kann man sich auch der Salze desselben, z. B. des Fuchsins, bedienen, muss dann aber die zur Umwandlung in essigsaures Rosanilin nöthige Menge essigsaures Natron zugeben. Die Farbstoffe färben ungebeizte oder mit Tannin gebeizte Baumwollen- und Leinenfaser blau bis blaugrau. Wolle wird ohne Beize gefärbt. In der wässrigen Lösung der Farbstoffe entsteht durch chromsaures Kali ein dunkler unlöslicher Niederschlag. Diese Eigenschaft kann man dazu verwenden, um den Farben auf der Faser tiefere Nüance und grössere Echtheit zu geben, indem man die gefärbte Faser mit einem Oxydationsmittel behandelt; die Färbung wird dunkler und vollkommen licht- und waschecht. Man benutzt zum Oxydiren z. B. eine auf 60° erhitzte Lösung von chromsaurem Kali.

Ernst Ziegler in Heilbronn a. N. Verfahren zur Darstellung eines Farbstoffes und eines Gerbmittels aus Catechu. (D. P. 36472 vom 5. Juli 1885, Kl. 22). Durch Auslaugen von 1 Theil Catechu mit 3—4 Theilen kaltem Wassers wird eine Gerb-

stofflösung erhalten, die sich im Vacuum zu einer syrupösen Masse eindampfen lässt. Bei Zusatz von einigen Procenten Salpetersäure wird die Farbe der Gerbsäure heller. Dieselbe lässt sich als Gerbmittel verwenden. Der in kaltem Wasser unlösliche Theil des Catechus bildet den Farbstoff. Er lässt sich für die Zwecke benutzen, für die Catechu in der Färberei bisher angewendet wurde, und wird zweckmässig in warmem Wasser gelöst mit etwas Alaunmehl, Kochsalz und Soda bezw. weinsaurem Alkali versetzt und zur Trockne gebracht.

Färberei und Zeugdruck. M. B. Vogel in Lindenau-Leipzig. Verfahren mit Gerbstoff imprägnirte oder bedruckte vegetabilische Fasern, Gespinnste oder Gewebe mit Antimon zu beizen. (D. P. 36753 vom 16. Februar 1886, Kl. 8). Während man bisher zum Beizen sich theurer löslicher Antimonsalze, des Brechweinsteins oder Kaliumantimonoxalats, bediente, wird nach diesem Verfahren eine unlösliche billigere Antimonverbindung, das oxalsäure Antimonoxyd, welches auf 1 Atom Antimon ein Molekül Oxalsäure enthält, verwendet. Dasselbe wird vom Wasser nicht zersetzt, vertheilt sich aber mit Wasser angerührt zu einer gleichmässigen, andauernden Milch. Es wird durch Gerbsäure sehr leicht unter Bildung von gerbsaurem Antimonoxyd zersetzt. Bei der Anwendung wird der mit Gerbstoff imprägnirte Stoff in eine wie angegen hergestellte Milch, deren Temperatur auf 79° und darüber gebracht werden kann, getaucht. Dem Bade wird Kreide oder dergleichen hinzugesetzt, falls die frei werdende Oxalsäure die herzustellende Farbe beeinträchtigen könnte. Anderenfalls wird die gebeizte Waare nachträglich mit reinem Wasser oder einem Neutralisationsmittel oder einer Seifenlösung behandelt, um die ihr anhaftende Oxalsäure zu entfernen oder unschädlich zu machen.

Klebstoff. M. Strasser in Nieder-Schönhausen bei Berlin. Verfahren zur Herstellung eines Klebmittels. (D. P. 37074 vom 20. März 1886, Kl. 22). Zur Herstellung des Klebmittels werden 20 kg Candiszucker in 7 kg frischer Kuhmilch aufgekocht, diese Mischung wird mit 50 kg 36procentigem Natronwasserglas zusammengerührt und je nach der erforderlichen Consistenz der Masse eingedampft. Man kann die Masse im flüssigen Zustande verwenden oder in feste Form bringen; sie ähnelt dem arabischen Gummi und wird wie dieser verwendet.

Nahrungsmittel. Paul Soltsien in Halle a. S. Verfahren zur Entbitterung von Lupinen und anderen Früchten. (D. P. 36391 vom 10. November 1885, Kl. 53). Die gesäuberten Lupinen lässt man in dreimal so viel weichem Wasser, welchem ca. 6—10 pCt.

Ammoniakflüssigkeit (spec. Gewicht 0.960) zugesetzt sind, quellen und 5—6 Tage weichen. Man giesst die Flüssigkeit ab, wäscht die Lupinen gut aus und lässt sie bei nicht über 100° C trocknen. Das Verfahren ist allgemein für bitterstoff- oder gerbstoffhaltige Früchte anwendbar. An Stelle von wässrigem kann auch alkoholisches Ammoniak angewendet werden.

Gerberei. P. F. Reinsch in Erlangen, Bayern. Verfahren zur Gerbung und zur Färbung von Leder. (D. P. 37022 vom 14. November 1885, Kl. 28). Steinkohle oder auch Braunkohle wird durch wiederholtes Auskochen mit Natronlauge erschöpft. Die Extracte werden durch Absetzen geklärt und, nachdem das darin enthaltene Alkali durch längeres Stehen an der Luft oder Einleiten von Kohlensäure in Carbonat umgewandelt ist, zum Gerben, Nachgerben oder Färben benutzt. Für ersteren Zweck gelangen die Häute aus dem Kalkächer nach erfolgter Auswässerung (ohne Schwellung) in die Flüssigkeit, der man etwas Soda und trockenes pulveriges Calciumhydroxyd hinzugesetzt hat. Die Häute werden dann in verdünnte Salzsäure eingelegt, ausgewaschen und hierauf mit einer Lösung von Chlormagnesium oder auch Kochsalz fertig gegerbt. Nach dem Auswaschen werden die Häute zugerichtet. Die Flüssigkeit ist direct zum Nachgerben und Färben zu verwenden.

Graf V. C. de Nydprück in Brüssel, Belgien. Verfahren zum Gerben von Häuten. (D. P. 37035 vom 20. Februar 1886, Kl. 28). Die Häute kommen zunächst in ein lauwarmes Bad aus einer Mischung von Talg, Catechu und Wasser. Dem Bade werden nach und nach noch Catechu und Talg hinzugesetzt, bis die Gerbung vollendet ist. Alsdann bringt man die Häute in eine ähnliche lauwarme Mischung von Talg, Dividivi und Wasser. Hierdurch erhalten die Häute die gewünschte hellere Farbe. Sodann werden die Leder in Wasser ausgewaschen. Statt Talg kann Leinöl oder ein ähnliches fettes Oel oder Fett benutzt werden. Die durch Kochen bereiteten Mischungen können auch kalt zur Anwendung kommen.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Notiz über die Bildungswärme einiger Aminsalze in verdünnter Lösung von A. Müller (*Bull. soc. chim.* XLIII, 213). Die Vereinigung verschiedener Amine mit Chlorwasserstoff oder mit Kohlensäure in verdünnter wässriger Lösung entwickelt nach des Verfassers Messungen folgende Wärmemengen:

A	(2 A aq, 2 HCl aq)	(2 A aq, CO ₂ aq)	(2 A aq, 2 CO ₂ aq)
Ammoniak . . .	24.9 Cal.	12.3 Cal.	19.4 Cal.
Monomethylamin . . .	26.1 »	16.0 »	18.0 »
Dimethylamin . . .	23.2 »	12.6 »	15.8 »
Trimethylamin . . .	17.5 »	8.3 »	9.7 »
Isoamylamin . . .	27.4 »	16.4 »	19.4 »

Die Unterschiede in diesen Zahlen erklärt der Verfasser durch partielle Dissociation, die besonders bei den Trimethylaminsalzen beträchtlich sei. Er unterstützt diese Ansicht durch den Nachweis, dass die Lösungen der Chlorwasserstoffsalze, über concentrirter Schwefelsäure stehend, um so schneller saure Reaction annehmen, je kleiner ihre Bildungswärme ist, am schnellsten das Trimethylaminsalz.

Horstmann.

Ueber die ätherischen Oele. III. Spezifisches Brechungs- und Dispersionsvermögen von J. H. Gladstone (*J. chem. soc.* XLIX, 1886, 609). Die Mittheilung schliesst sich an frühere Arbeiten des Verfassers aus den Jahren 1863 und 1872 an. Die zahlreichen Beobachtungen über die optischen Constanten der Kohlenwasserstoffe aus den ätherischen Oelen werden durch einige neue Bestimmungen ergänzt und übersichtlich zusammengestellt, um daraus Schlüsse auf die Constitution der einzelnen Gruppen dieser Verbindungen ziehen zu können.

Berichte d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XIX.

[58]

Das Ergebniss seiner Untersuchung ist in folgender Tabelle zusammengefasst:

	S p e c i f i s c h e s		Doppelte Kohlenstoffbindungen
	Refraktionsvermögen	Dispersionsvermögen	
Cynhydron	0.543	0.0246	keine
Menthen	0.548	0.0313	eine
Die Terpene	0.537	0.0295	»
Terebenthen	0.537	0.0294	»
Camphen	0.528	0.0269	»
Die Cedrene	0.538	0.0296	»
Die Citrene	0.551	0.0334	zwei
Isoterebenthen	0.552	0.0337	»
Caoutchen	0.554	0.0366	»
Cymen	0.560	0.0406	drei
Isopren	0.592	0.0470	vier

Horstmann.

Notiz über die Dampfdichten von Chloral-Aethylalkoholat von W. Ramsay und S. Young (*Journ. chem. soc.* XLIX 1886, 685). Die Verfasser haben beobachtet, dass die Dampfdichte des Chloralalkoholates in der Nähe des Condensationspunktes etwas grösser ist, als einer Mischung von Chloral- und Alkoholdampf entspricht. Sie glauben daraus schliessen zu dürfen, dass ein kleiner Theil des Alkoholates unzersetzt in den Dampfzustand übergeht.

Horstmann.

Ueber Krystallwasser von W. W. J. Nicol (*Journ. chem. soc.* XLIX 1886, 690). Polemik gegen die Bemerkungen von Pickering (*diese Berichte* XIX, Ref. 430).

Horstmann.

Bestimmung der Dampfspannung von Alkoholen und organischen Säuren und Beziehungen zwischen diesen Dampfspannungen von Arthur Richardson (*Journ. chem. soc.* XLIX 1886, 761). Die Messungen der Dampfspannung, welche nach der dynamischen Methode ausgeführt sind, erstrecken sich über Methyl-, Aethyl-, Normalpropyl-, Isobutyl-, Isoamyl-Alkohol, Glycerin, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Isobuttersäure und Isovaleriansäure. Die Discussion der Resultate ergiebt in chemischer Beziehung nichts Bemerkenswerthes.

Horstmann.

Ueber die magnetische Rotation der Mischungen von Wasser mit einigen Fettsäuren, mit Alkohol und mit Schwefelsäure, und einige Bemerkungen über Krystallwasser von W. H. Perkin

(*Journ. chem. soc.* XLIX 1886, 777). Nach den früheren Beobachtungen des Verfassers (*diese Berichte* XVII, Ref. 549) ist die magnetische Molecularrotation des Wassers, welche zur Einheit genommen wurde, nicht gleich der Summe der Rotationsconstanten von Sauerstoff und Wasserstoff, welche sich aus dem Rotationsvermögen verschiedener organischer Verbindungen berechnen lassen; diese Summe (für O + H₂) ist vielmehr kleiner als 1. Die Molecularrotation der Bestandtheile des Wassers vermindert sich demnach, wenn das Wasser in eine chemische Verbindung aufgenommen wird. Der Verfasser glaubt diesen Umstand benutzen zu können, um zu entscheiden, ob die Mischungen gewisser Stoffe mit Wasser als chemische Verbindungen anzusehen sind oder nicht. Er findet, dass bei der Vermischung von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder Aethylalkohol mit Wasser im Verhältniss der Moleculargewichte keine Aenderung der Molecularrotation eintritt. Keiner dieser Stoffe bildet demnach mit dem Wasser eine chemische Verbindung, trotzdem die Vermischung von bedeutenden Volumänderungen und Wärmewirkungen begleitet ist. Bei der Vermischung der Schwefelsäure mit Wasser wird dagegen eine Verminderung der Molecularrotation beobachtet, welche ungefähr ebenso gross ist, wie bei der Vereinigung der Fettsäureanhydride mit Wasser. Der Verfasser schliesst daher, dass in der Mischung die Verbindung SO(OH)₄ gebildet werde. Die Aufnahme von Krystallwasser sieht der Verfasser als einen rein physikalischen Vorgang an, welcher nur dadurch veranlasst sei, dass die betreffenden Salze in Gemeinschaft mit einer gewissen Menge Wasser leichter krystallinische Structur annehmen können.

Horstmann.

Verdampfung und Dissociation IV: Studie über die thermischen Eigenschaften der Essigsäure von W. Ramsay und S. Young (*Journ. chem. soc.* XLIX 1886, 790). Die ausgedehnten Beobachtungen der Verfasser über die Dampfspannung und Dampfdichte der Essigsäure werden in dieser Mittheilung zusammengestellt und besprochen. Eine auszügliche Wiedergabe der Resultate ist nicht thunlich; es muss daher auf das Original verwiesen werden.

Horstmann.

Krystallwasser in Lösung von W. W. J. Nicol (*Chem. News* 54, 191). Der Verfasser widerspricht der Ansicht, dass das Krystallwasser eines Salzes bei der Lösung als Bestandtheil desselben verbleibt und sich von dem übrigen, in der Lösung befindlichen Wasser unterscheidet.

Freund.

Untersuchungen über die Spannung des trockenen Ammoniumbicarbonates von Berthelot und André (*Compt. rend.* 103, 665--671). Im trockenen Vacuum und in trockener Luft, trockenem Ammoniak und trockener Kohlensäure zeigt Ammoniumbicarbonat

[58*]

eine äusserst geringe aber doch merkliche Spannung, dagegen verflüchtigt es sich sehr erheblich bei Gegenwart flüssigen Wassers (vergl. das folgende Ref.).
Gabriel.

Untersuchungen über die durch Wasser hervorgerufene Zersetzung des Ammoniumbicarbonates und über die Diffusion seiner Bestandtheile durch die Atmosphäre von Berthelot und André (*Compt. rend.* 103, 716—721). Aus den Beobachtungen der Verfasser über die Verflüchtigung des Ammoniumbicarbonates bei Gegenwart von Wasser (vergl. auch das vorangehende Ref.) ergibt sich, dass unter diesen Umständen die Wanderung des Ammoniaks durch einen überschüssige Kohlensäure enthaltenden Raum in Wasser ganz anderen Gesetzen gehorcht, als denen, welche für die Diffusion des Ammoniaks bei Anwesenheit eines indifferenten Gases gelten. Die Wanderung des Ammoniaks hängt nämlich wesentlich nicht von der Ammoniakspannung, sondern hauptsächlich von der Kohlensäurespannung in und über der Flüssigkeit ab, wird also mit einem Worte durch die Diffusion der Kohlensäure geregelt. Die vorliegenden Ergebnisse sind wichtig für die Beurtheilung des Kreislaufs der Gase durch Boden, Gewässer und Atmosphäre.
Gabriel.

Reinigung der Yttererde von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 103, 649—650). Möglichst gereinigte Yttererde, welche noch Zu , $Z\beta$, Di und Sm enthielt, wurde 32 Fractionirungen mit Ammoniak unterworfen; die dabei erhaltene letzte Fällung gab nach 26 Fractionirungen mittelst Oxalsäure schliesslich eine sehr weisse Yttererde, deren Sulfat nicht mehr merklich die rothen, grünen, blauen und violetten Spectralstreifen (Crookes) zeigte, den gelben Streifen von Zu nur noch sehr schwach erkennen liess, mit Kalk gemischt keine Fluorescenz und in salzsaurer Lösung den Inductionsfunken ausgesetzt nur das bekannte Ytterspectrum aufwies. Aus den letzten Mutterlaugen von den Oxalsäure-Fällungen schied sich ein geringer Niederschlag ab, welcher (nach Ueberführung ins Sulfat) infolge geringen Wismuthgehaltes morgenrothe Fluorescenz im Vacuum zeigte (vergl. das folgende Ref.).
Gabriel.

Fluorescenz der Wismuthverbindungen unter dem Einfluss elektrischer Entladung im Vacuum von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 103, 629—631). Während calcinirtes Wismuthsulfat im Vacuum durch elektrische Entladung nicht fluorescirt, zeigt unter diesen Umständen wismuthhaltiges Calcium-, Strontium-, Barium- und Magnesiumsulfat eine orangerothe resp. orangefarbene Fluorescenz, welche durch eine allmähliche Steigerung des Wismuthgehaltes zunächst ein Maximum erreicht um schliesslich zu verschwinden. Bei wismuthhaltigem Baryum- und Magnesiumsulfat wurde nach der Calcination etc. keine, bei wismuthhaltigem Calcium- und Strontiumcarbonat keine er-

heblich andre Fluorescenz als bei den wismuthfreien Verbindungen beobachtet. Das Spectrum der Fluorescenzen zeigt nicht sehr breite Streifen und kann für den Nachweis des Wismuths verwerthet werden (vergl. vorangehendes Ref.). Gabriel.

Ueber das Arsenat des Calciums und Ammoniums von Charles L. Bloxam (*Chem. News* 54, 163). Um Calcium in Gegenwart von Strontium zu entdecken, hat der Verfasser in einer früheren Mittheilung den Zusatz von Ammoniak und Arsensäure zu der zu prüfenden Lösung empfohlen. Wie weitere Untersuchungen gezeigt haben, besitzt der entstandene krystallinische Niederschlag folgende Zusammensetzung:

Lufttrocken	$\text{Ca NH}_4 \text{As O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Im Vacuum über Schwefel-	
säure getrocknet	$\text{Ca}_3 \text{NH}_4 \text{H}_2 (\text{As O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Bei 100° getrocknet	$\text{Ca}_6 \text{NH}_4 \text{H}_3 (\text{As O}_4)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Geglüht	$\text{Ca}_2 \text{As}_2 \text{O}_7$

Ferner empfiehlt der Verfasser die Reaction der löslichen Kalksalze mit Ammoniak und Arsensäure zur quantitativen Bestimmung des Calciums zu verwenden und erläutert die Vortheile, welche diese Methode der Fällung als Oxalat gegenüber darbietet. Freund.

Ueber die Kalksalze der Arsensäure von Charles L. Bloxam (*Chem. News* 54, 193). Bei der Untersuchung des Calciumammoniumcarbonates (siehe auch das vorhergehende Ref.) wurde der Versuch gemacht, das Ammoniak mittelst Platinchlorid zu bestimmen, hierbei aber in dem Glührückstande neben Platin noch eine Substanz beobachtet, die sich bei der Analyse als Tricalciumdiarsenat zu erkennen gab. Aus Kalkspath, arseniger Säure und einem Ueberschuss von Salpetersäure gelang es nicht, dieses Salz darzustellen; es wurde vielmehr hierbei das metarsensaure Calcium, $\text{Ca}(\text{As O}_3)_2$ erhalten. Freund.

Sättigung der normalen Arsensäure durch Kalk- und Strontianwasser von Ch. Blarez (*Compt. rend.* 108, 639—640). Sättigt man 1 Molekül Arsensäure mit einer Lösung von Kalk [Strontian] ab, so wird entwickelt pro erstes Aequivalent Base: 14.5 [14.17], pro zweites Aequivalent: 12.5 [12.33], pro drittes Aequivalent: 2.52 [3.88], pro viertes Aequivalent: 0.28 [1.03] und pro fünftes Aequivalent: 0.25 cal. Auf je 1 Aequivalent entstandenes Salz waren mindestens 50 L Wasser vorhanden (vergl. das folgende Ref.). Gabriel.

Sättigung der normalen Arsensäure durch Barytwasser von Ch. Blarez (*Compt. rend.* 108, 746 (vergl. vorangehendes Ref.)). Wird Arsensäure allmählich mit Baryt gesättigt, so entwickeln sich pro

erstes Aequivalent Base 14, pro zweites Aequivalent 13.5, pro drittes Aequivalent 15.3, pro viertes Aequivalent 0,25 (?), pro fünftes Aequivalent 0.5 (?) cal. Gabriel.

Untersuchung über das Atomgewicht des Wolframs von John Waddel (*Americ. Chem. J.* 8, 280—288). Das Atomgewicht wurde durch Reduction der Wolframsäure mittelst Wasserstoff bestimmt und das Mittel der am besten übereinstimmenden Versuche ergab den Werth 184.5 für Sauerstoff = 16, woraufhin der Verfasser das bisher angenommene Atomgewicht des Wolframs als correct betrachtet. Zur Trennung des Molybdäns vom Wolfram wurde die von H. Rose empfohlene Methode, Fällen des Molybdäns mit Schwefelwasserstoff aus der mit Weinsäure stark versetzten Lösung angewendet. Scheretel.

Ueber die Fluorchromsäure und über die Synthese fluorhaltiger Verbindungen von V. Oliveri (*Gazz. Chim.* XVI, 218—222). Der Verfasser beschreibt genau die Darstellung der Fluorchromsäure, welcher nach seinen Versuchen die analoge Zusammensetzung der Chlorchromsäure nämlich CrO_2Fl_2 zukömmt. Beim Ueberleiten über Toluol erhält er eine schwarze Masse, welche gemäss den Ansichten Etard's die Zusammensetzung C_7H_5 $\begin{matrix} \text{OCrFl}_2 \cdot \text{OH} \\ \text{OCrFl}_2 \cdot \text{OH} \end{matrix}$ besitzt und durch Wasser in $\text{FlH} \cdot \text{CrO}_2$ und Benzaldehyd zerfällt. Dennstedt.

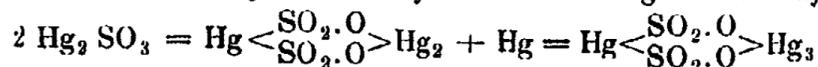
Ueber einige chemische Eigenschaften und Constante des Natriumbichromates von Arthur Stanley (*Chem. News* 54, 194). Aus Wasser krystallisirt das Salz in Prismen und Platten, welche zu dem triklinischen System gehören und die Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ besitzen. Dieselben sind in Wasser äusserst löslich und stark hygroskopisch. Das wasserfreie Bichromat schmilzt bei 320° zu einer durchsichtigen, dunkelrothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten in denselben Formen, wie das hydrirte, aus Wasser abgetrennte Salz krystallisirt. Löst man das doppelt chromsaure Natrium in warmer, wässriger Chromsäure, so scheiden sich beim Abkühlen dunkelrothe Krystalle des Trichromates ab. Der Verfasser beschreibt ferner eine Kupferverbindung von der Formel $\text{CuCr}_2\text{O}_7 + 2\text{CuO}$, sowie das chromsaure Natrium-Magnesium. Freund.

Die schwefligsauren Salze des Quecksilbers und die Constitution der Sulfito von Edward Divers und Tetsukichi Shimidzu (*Chem. Soc.* 1886, 533—590; siehe auch *diese Berichte* XVII, Ref. 316). Aus der Reihe der bisher beschriebenen Salze des Quecksilberoxydes mit schwelliger Säure wird das normale Salz, welches Péan de Saint Gilles erhalten haben will, gestrichen. Wenn eine syrupdicke Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit einer

verdünnten Lösung von normalem Natriumsulfit behandelt wird, so scheidet sich nicht das normale Sulfit, sondern das Oxysulfit $(\text{OHg}_2\text{SO}_3)_2$ aus. Beim Schlagen mit dem Hammer oder bei Erhitzen auf 73° explodirt es unter Bildung von Mercurosulfat; daneben treten auch Quecksilber und schwefelsaures Quecksilberoxyd auf. Dasselbe Salz entsteht durch Zersetzung von Silbersulfit mit Mercurinitrat; durch überschüssige Salzsäure wird es bekanntlich in Quecksilberchlorid und schweflige Säure zerlegt. Saures schwefligsaures Quecksilberoxyd existirt nur in Lösung, Dieselbe ist sehr unbeständig; in der Wärme zersetzt sie sich rasch in Quecksilber und Schwefelsäure, während schweflige Säure in Lösung bleibt; in der Kälte bildet sich Schwefelsäure und ein schwefligsaures Doppelsalz von Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul. Diese Verbindung ist von älteren Chemikern bereits beobachtet aber unrichtig interpretirt worden. Man erhält es in glänzenden krystallischen Partikeln, welche auf einem Ziegel getrocknet, einen Filz, ähnlich wie Papier bilden. Es ist in Wasser unlöslich und hat die Zusammensetzung $\text{Hg}_3(\text{SO}_3)_2(\text{OH}_2)_4$. Im Exsiccator verliert es den Wassergehalt und ist dann sehr beständig. Trocken auf 80° erhitzt, zersetzt es sich nach den Gleichungen $\text{Hg}_3(\text{SO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{Hg} + 2\text{SO}_4\text{H}_2$; $\text{Hg} + \text{Hg}_2(\text{SO}_3)_2 + 2\text{SO}_4\text{H}_2 = 2\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Durch Erhitzen mit Wasser erfährt es stürmische Zersetzung in Quecksilber und Schwefelsäure. Aetzkali verwandelt es in Quecksilberoxydul und Mercurikaliumsulfid; Salzsäure zersetzt es vollständig, indem schweflige Säure und die beiden Quecksilberchloride gebildet werden. Verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure sind ohne Wirkung. Chlornatriumlösung ruft eine wieder verschwindende Schwärzung hervor, als Endproducte der Reaction treten Mercurinatriumsulfid und Quecksilberchlorür auf. Dasselbe Doppelsalz entsteht durch Behandeln von basisch schwefligsaurem Quecksilberoxyd mit schwefliger Säure oder durch Digestion des Mercurinatriumsulfites mit verdünnter Salpetersäure. Sauerstoffsalze des Quecksilberoxyduls werden durch schweflige Säure oder lösliche Sulfite geschwärzt. Die schwarze Verbindung, von A. Vogel für metallisches Quecksilber angesehen, ist nach Angabe der Verfasser ein wohlcharakterisirtes Salz von der Formel $\text{Hg}_4(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Man erhält es als einen schwarzgrauen voluminösen flockigen (Gegensatz zu feinvertheiltem Quecksilber) amorphen Niederschlag, wenn man Mercurinitrat oder frischgefülltes Mercurosulfat mit schwefliger Säure versetzt, welcher etwas Schwefelsäure beigemischt ist: $(2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 = \text{Hg}_4(\text{SO}_3)_2 + 4\text{HNO}_3)$ od. wenn man zu Quecksilberoxydulsalzen Natriumsulfit zufügt. Es ist in Wasser nicht löslich, im feuchten Zustande sehr veränderlich, trocken aber geraume Zeit ziemlich haltbar. Es entwickelt bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam schweflige Säure, während Mercurosulfat und Quecksilber zurückbleiben; die gleiche Zersetzung er-

führt es durch Erhitzen auf etwa 80°. Kalilauge verwandelt die Verbindung in Mercurikaliumsulfid, Quecksilberoxydul und metallisches Quecksilber. Das Salz ist also mit Mercurosulfid nur isomer, denn es enthält, wie auch andere Reactionen zeigen, Quecksilberoxyd. Das bei der Reaction mit Kalilauge ausscheidende Quecksilberoxydul und metallische Quecksilber betrachten die Verfasser in der Verbindung als zu Suboxyd, Hg_3O vereinigt anwesend. Salzsäure entbindet sofort schweflige Säure; es entsteht etwas Quecksilberchlorid und ein dunkler Rückstand von Quecksilber und Quecksilberchlorür (oder Hg_3Cl_2 ?) hinterbleibt, welcher beim Reiben im Mörser allmählich lichter wird und dann aus Quecksilberchlorür und einer Spur metallischen Quecksilbers besteht. Verdünnte Salpetersäure ist ohne Einwirkung; auch gegen Chlornatriumlösung verhält sich das Salz wie ein Gemenge des vorhin beschriebenen mit metallischem Quecksilber. Salpetersaures Quecksilberoxyd verwandelt es rasch in Mercurimercurosulfid und Quecksilberoxydul, wobei es selbst in Mercuronitrat übergeht; Silbernitrat aber soll keine Wirkung auf das Salz üben. — Rammelsberg's wasserfreies schwefligsaures Quecksilberoxydul konnten die Verfasser nicht erhalten. — Den schwefligsauren Salzen des Quecksilbers geben die Verfasser folgende Constitutionsformeln: $\text{Hg} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \cdot \text{O} \\ \text{SO}_2 \cdot \text{O} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{Hg}$ (Oxy-sulfid) $\text{Hg} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \cdot \text{ONa} \\ \text{SO}_2 \cdot \text{ONa} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{H}_2\text{O}$ (Natriumdoppelsalz) $\text{Hg} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \cdot \text{O} \\ \text{SO}_2 \cdot \text{O} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{Hg}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ (Mercurimercurosulfid) und $\text{Hg} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \cdot \text{O} \\ \text{SO}_2 \cdot \text{O} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{Hg}_3, \text{H}_2\text{O}$ (schwarzes Salz).

Sie betrachten einen Theil des Quecksilbers nicht durch Sauerstoffverkettung sondern direct mit dem Radical der schwefligen Säure verbunden und zwar ist dieses das zweiwerthig wirkende Quecksilberatom, niemals das als Oxydul in der Verbindung anwesende. In dieser Stellung ist das bivalente Quecksilber vom Sulfuryl mit gleicher Energie gebunden, wie in seinen Verbindungen mit Jod und Cyan. Bei der Bildung des Doppelsalzes mit Quecksilbersuboxyd durch Einwirkung von Natriumsulfid auf Mercuronitrat scheidet die Hälfte des gebildeten Mercurosulfides, die Hälfte reinen Quecksilbers im metallischen Zustande aus, weil nur $\overset{\text{II}}{\text{Hg}}$, nicht $\overset{\text{II}}{\text{Hg}_2}$ der directen Bindung durch das Radical Sulfuryl fähig ist; dieses ausgeschiedene Quecksilber tritt an das Quecksilberoxydul zur Bindung des Suboxydes:



Das Mercurimercurosulfid und das schwarze Salz werden durch schweflige Säure oder schwefligsaures Alkali in metallisches Quecksilber und Mercurisulfid, welches sich in schwefliger Säure löst, oder mit Natriumsulfid das Doppelsalz bildet, zerlegt. Quecksilberchlorür und Mercuronitrat erfahren durch Natriumsulfid folgende Zersetzung:

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_3 = \text{Hg} + \text{Hg}(\text{SO}_2\text{ONa})_2 + 2\text{NaCl}$. Es findet also Bildung einer Mercuriverbindung aus Mercurosalz unter dem Einflusse schwefliger Säure und Abscheidung von metallischem Quecksilber statt, ohne das bei diesem Vorgange schweflige Säure oxydirt wird. Die Sulfiten von Quecksilber und Silber unterliegen nicht der Oxydation durch atmosphärischen Sauerstoff, ein Verhalten, welches schwer vereinbar ist mit der Annahme des Thionylradicals in denselben $(\text{AgO})_2\text{SO}$, wohl aber mit der Anschauung, dass die Hälfte des Metalles in denselben wie in Haloidsalzen an das Radical gebunden sei. Auch die Schwerlöslichkeit der Sulfiten des Silbers und Quecksilbers spricht für eine den Haloidsalzen dieser Metalle ähnliche Constitution. Silber wird aus salpetersaurer oder schwefelsaurer Lösung durch schweflige Säure sofort als Sulfit gefällt und zwar vollständig, wenn die Lösung nicht zu concentrirt war. Basisch schwefligsaures Quecksilberoxyd ist ebenfalls nicht löslich in verdünnten Sauerstoffsäuren, obgleich es ein basisches Salz ist. Von stärkeren Säuren wird es ohne merkliche Entbindung von schwefliger Säure, also unzersetzt gelöst, nur allmählich scheidet sich aus der Lösung Mercurosulfat aus; durch Salzsäure dagegen wird es sofort unter Entwicklung von Schwefeldioxyd gelöst und nur wenig Mercurosulfat gebildet. Zu erwähnen ist noch die Beständigkeit der Doppelsalze mit Alkalisulfaten; dieselben reagiren neutral, wie die Doppelcyanide. Die Verbindungen, welche Schwefeltrioxyd mit Schwefel, Selen und Tellur bildet, werden von den Verfassern als Sulfiten betrachtet. Auf diese Ausführung, sowie auf die Darlegung der Beziehungen zwischen Seleniten und Sulfiten, die Bemerkungen über die Constitution der Haloide, Cyanide, sowie der Fulminate und über die Analogien der schwefligen Säure unter den Kohlenstoffverbindungen, Ausführungen, welche sich nicht immer organisch an das Hauptthema angliedern, kann hier nur verwiesen werden, sowie auch massenhaftes Detail der umfangreichen Abhandlung übergangen werden musste.

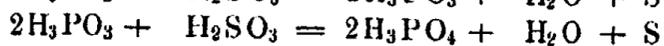
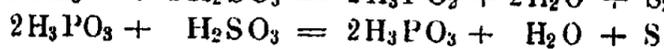
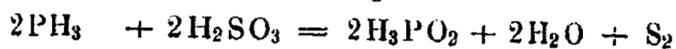
Schertel.

Weitere Untersuchungen über die zusammengesetzten anorganischen Säuren von Wolcott Gibbs (*Amer. Chem. Journ.* 8, 289—290). Verfasser betrachtet die von Schützenberger durch Einwirkung von Chlorphosphor auf Platinschwamm erhaltenen Phosphorplatinverbindungen, beziehungsweise die aus jenen entstehenden, Chlorplatin enthaltenden Säuren als Phosphorsäuren, in welchen Sauerstoff durch Platinchlorid vertreten ist. Die Verbindung $\text{P.PtCl}_2(\text{OH})_3$ ist sonach Orthophosphorsäure, in welcher PtCl_2 an Stelle eines Sauerstoffatoms steht. Es ist ihm gelungen analoge Verbindungen darzustellen, in welchen andere Platinmetalle das Platin vertreten. Andererseits kann Phosphor durch Arsen oder Antimon ersetzt werden. Wie in den Verbindungen $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 3[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{PtO}] \cdot 5(\text{NH}_4)_2\text{O}$

+ 7aq und $[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P} + \text{Cl}_2] \text{K}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$. Werden diese Salze mit wolframsauren oder molybdänsauren Salzen digerirt, so entstehen noch höher complicirte Verbindungen.

Schertel.

Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf schweflige Säure von A. Cavazzi (*Gazz. chim.* 16, 1886, 169—171). Bei gewöhnlicher Temperatur verläuft die Reduction der schwefligen Säure nur langsam; es wurde bis 60—70° erwärmt. Das Endresultat wird durch die Gleichung $\text{PH}_3 + 2 \text{H}_2\text{SO}_3 = \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{S}_2$ ausgedrückt und die Reaction verläuft in den folgenden Phasen:



Bei Gegenwart fein vertheilten Quecksilbers verläuft die Reaction nach der Gleichung $\text{PH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Hg} = \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HgS}$.

Demstedt.

Ueber ein explosives Gemisch von A. Cavazzi (*Gazz. chim.* 16, 1886, 172). Ein Gemisch von 3 Theilen Natriumnitrat und 1 Theil Hypophosphit bis zum Schmelzen erhitzt giebt eine ziemliche Explosion. Bei 2 Theilen Salpeter auf 1 Theil Hypophosphit wird die Explosion heftig und sehr stark bei gleichen Theilen beider Salze. Die Zersetzung verläuft wahrscheinlich nach der folgenden Gleichung: $\text{NaH}_2\text{PO}_2 + 2\text{NaNO}_3 = \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{NO}$. Aus 1 g des Gemisches würde man 260 ccm gasförmiger Producte berechnet bei 0° und gewöhnlichem Druck erhalten.

Demstedt.

Die Bildung und Zerstörung von Nitraten und Nitriten in künstlichen Lösungen und in Fluss- und Quellwassern von J. H. Munro (*Chem. Soc.* 1886, 632—681). Diese Arbeit ist eine Fortsetzung und Erweiterung der Untersuchungen von Warrington (*diese Berichte* XII, 1213). Verdünnte Lösungen von Aethylamin, Rhodankalium, Rhodanammonium, krystallisirtem Harnstoff, Gelatine und Chlorammonium wurden zu einer gemischten Lösung von Weinstein, Magnesiumsulfat und Natriumphosphat gegeben, etwas Calciumcarbonat, um die Lösung alkalisch zu halten, und zuletzt 2 g feuchte Ackererde zugesetzt. Die Lösungen blieben einige Wochen ohne sichtbare Veränderung; dann begann unter Trübung aus Aethylamin, Rhodankalium, Harnstoff und Gelatine zuerst Ammoniak zu entstehen, bei allen bildete sich salpetrigsaures Salz, welches zuletzt in Nitrat umgewandelt wurde. Thiocarbamid in gleicher Weise behandelt, zeigte selbst nach drei Jahren noch keine Veränderung. Eine Lösung von krystallisirtem Harnstoff, welche keinen Zusatz von Ackererde erhalten hatte, enthielt nach 2 Jahren 8 Monaten kein Nitrat und nur wenig Ammoniak; Zusatz von Tartrat bewirkte zwar Schimmelbildung,

aber keine Salpeterbildung, welche nach Zusatz von Erde rasch eintrat. Ammoniumoxalat wird rascher nitrificirt als Chlorammonium. Die Oxalsäure geht vorher in Kohlensäure über. Eine Lösung von Chlorammonium mit Kaliumoxalat, Magnesiumsulfat und Natriumphosphat, sowie etwas Magnesiumcarbonat und 1 bis 2 mg Ackererde versetzt erfuhr Umwandlung in Nitrit; dieselbe Lösung ohne Zusatz von Erde blieb unverändert. Durch die geringe Dosis Ackererde scheint den Lösungen das nöthige Ferment zugeführt zu werden. Sterilisirte Lösungen von Chlorammonium wurden nur dann nitrificirt, wenn nachträglich Erde hinzugefügt wurde; wurde statt der Erde eine Lösung zugemischt, welche in der Umwandlung zu Nitrit begriffen war, so erfuhr das Ammoniaksalz auch keine weitergehende Umwandlung als zu Nitrit. Chloroform zu einer mit Erde versetzten Lösung gebracht verhindert die Nitrification derselben, die auch dann nicht eintritt, wenn das Chloroform verdunstet ist. — Versuche mit Flusswasser. Ausser sterilisirten natürlichen Wassern und dem in einem sterilisirten Becherglase aufgefangenen Regenwasser bewirkten alle natürlichen Wasser mehr oder minder rasch die Nitrification der Ammonsalze; verunreinigtes Flusswasser in kürzester Zeit, dann die Oberflächenwasser und zuletzt die reinen und gut geschützten Quellwasser. Eine Chlorammoniumlösung ohne weiteren Zusatz als Flusswasser, war nach einiger Zeit vollständig in Nitratlösung umgewandelt, während eine gleiche, ausser mit Flusswasser noch mit Tartrat und Erde versetzt, nicht nur nicht nitrificirt wurde, sondern auch noch den dem Flusswasser eigenthümlichen Nitratgehalt vorlor. Ein durch Kohle filtrirtes Quellwasser gewann dadurch an nitrificirendem Vermögen. Erde allein vermag keine Denitrification zu veranlassen. Wird aber ein Tartrat zu einer frisch nitrificirten Lösung zugegeben, so tritt eine rapide Zerstörung der Nitrate ein, während reichliche Schimmelbildung erfolgt; dabei beobachtete man öfters, dass das Ammoniak verschwunden und zur Ernährung der Pilzvegetation verwendet war. Eine Gelatinelösung, aus welcher alle Salpetersäure verschwunden war und welche von Mycelium erfüllt war und fauligen Geruch zeigte, hatte sich nach zwei Monaten geklärt, war geruchfrei und enthielt reichlich Nitrate. Wenige Krystalle von Natriumacetat verursachten von neuem die Zerstörung der Salpetersäure, worauf dann eine neue Nitrification Platz griff. Während jedes Reductionsprocesses geht ein Theil der Stickstoffverbindungen verloren indem Stickgas sich entwickelt. — Wurde ein Quellwasser nach Zusatz von Tartrat oder Nitrat erhitzt, so fand weder Denitrification noch Salpetersäurebildung statt; ebensowenig geschah dieses in Lösungen, welche mit Chloroform oder Phenol versetzt waren, während Salicylsäure keinen hemmenden Einfluss zu üben scheint. Alle Abfallwasser und die meisten Fluss- und Quellwasser scheinen diejenigen Orga-

nismen zu enthalten, welche in Gegenwart geeigneter organischer Substanzen Denitrification hervorrufen können. Das klare Wasser eines Brunnens, welcher in einiger Entfernung einer Senkgrube sich befand, bewirkte nach Zusatz von Tartrat nicht nur rasche Denitrification, sondern reducirte auch Sulfate unter Entbindung von Schwefelwasserstoff. Gänzliche Abwesenheit von Nitraten in einem Quellwasser ist nach dem Verfasser keineswegs ein untrügliches Zeichen der Reinheit, sondern kann vielmehr durch den Zutritt organischer Substanzen und die in Folge davon eingetretene Zerstörung vorhandener Nitrate verursacht worden sein.

Schertel.

Ueber die Bildung von Nitraten von S. Kappel (*Arch. Pharm.* (3) 24, 897—900). In Fortsetzung früherer Versuche (vergl. *diese Berichte* XV, 2359) hat Verfasser solche über die Nitritbildung aus Ammoniak durch Magnesium, Aluminium und Zinn angestellt. Aus den Beobachtungen werden nachfolgende Schlüsse gezogen: 1. da Magnesium und Aluminium Nitrification bedingen, so dürften die edlen Metalle, wie Quecksilber u. s. w., ein gleiches Verhalten zeigen; 2. ist Ozon im status nascendi im Stande, den Luftstickstoff in Salpetersäure und salpetrige Säure, sowie das Wasser theilweise in Wasserstoffsperoxyd umzuwandeln; 3. ist die Annahme berechtigt, dass die meisten Metalle in Berührung mit den Hydrobasen und Luft Nitrit- und Nitratbildungen verursachen können; 4. können unter geeigneten Umständen neben Salpetersäure und salpetriger Säure sowohl in den ammoniakalischen, als auch in einer alkalischen Flüssigkeit durch Metalle auch gleichzeitig Ozon und Wasserstoffsperoxyd gebildet werden.

Proskauer.

Ueber die Nitrification von A. Celli und F. Marino-Zuco (*Atti d. Acc. Lincei, Rend.* 519—523, 1886). Gelegentlich der Untersuchung des Grundwassers von Rom, in welchem eine starke Salpetersäurebildung beobachtet wurde, traten die Verfasser der Frage näher, ob und welchen der darin enthaltenen Keime diese Wirkung zuzuschreiben sei. Die Untersuchungen wurden unter Anwendung aller Cautelen in wässrigen Culturen, in Sand und in Platinschwamm ausgeführt und erstreckten sich auf *micrococcus cereus, luteus, auranticus, candidus* und *prodigosus*; sie ergeben das Resultat, dass die Bacterien zwar nicht die unentbehrliche Bedingung für die Nitrification ausmachen, dass sie aber diesen Process in beträchtlicher Weise erleichtern. Ferner sind aber nicht alle Keime im Stande denselben hervorzurufen, es giebt deren, welche die Nährgelatine erweichen (*bacillus saprogenus aquatilis, bacillus fluidificans, micrococcus luteus*) und welche nicht allein keine Nitrate hervorbringen, sondern sie sogar zu zerstören im Stande sind. Zu diesen gehört auch der »Spirillus« der asiatischen und der Cholera nostras.

Dennstedt.

Organische Chemie.

Ueber den Einfluss einiger Neutralsalze auf die Katalyse des Methylacetats durch Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure von H. Trey (*Journ. pr. Chem.* 34. 353—377). In den vorliegenden Versuchen wurde die durch Zerfall des Methylacetats erzeugte Zunahme der freien Säure durch Titration mit $\frac{1}{20}$ N Barytwasser gemessen. Es ergab sich nach dieser Methode, wie nach der früher von Ostwald (*diese Berichte* XIV. 670) eingeschlagenen, dass die Wirkung der Salzsäure durch hinzugefügtes salzsaures Salz verstärkt wird, und zwar proportional der Menge des Salzes. Mit fortschreitender Verdünnung nimmt die verstärkende Wirkung ab, aber in keinem einfachen Verhältniss; sie bleibt aber proportional der Menge des Salzes. Bei $12\frac{1}{2}$ facher Verdünnung der Normallösung scheint auch noch ein Einfluss der Salze stattzufinden, doch sind die hier erhaltenen Werthe so klein, dass die Unterschiede bereits in das Reich der möglichen Fehler fallen. Der beschleunigende Einfluss der Chloride steht im umgekehrten Verhältniss zu den Atomgewichten in einer Gruppe (in Uebereinstimmung mit Reicher, *diese Berichte* XVIII, 423). In den folgenden Tabellen ist die Wirkung nach Zusatz verschiedener Aequivalente oder Aequivalentbruchtheile von Salzen auf die Wirkung der Salzsäure = 1 bezogen:

	HCl	HCl + $\frac{1}{4}$ NaCl	HCl + 1 NaCl	HCl + 4 NaCl	HCl + $\frac{1}{4}$ KCl	HCl + 1 KCl	HCl + 3 KCl
N	1	1.051	1.199	1.843	1.028	1.121	1.426
$\frac{1}{10}$ N	1	1.011	1.056	1.273	1.012	1.049	1.167
$\frac{1}{5}$ N	1	1.011	1.041	1.181	1.009	1.032	1.093
$\frac{1}{12\frac{1}{2}}$ N	1	1.009	1.009	1.054	1.000	1.000	1.005

HCl	LiCl	NaCl	KCl	Mg Cl ₂	Ca Cl ₂	Sr Cl ₂	Ba Cl ₂
1	1.240	1.199	1.121	1.304	1.251	1.246	1.205

Die katalytische Wirkung der Schwefelsäure wird entgegengesetzt derjenigen der Salzsäure durch den Zusatz von Sulfaten vermindert und zwar von $\frac{1}{4}$ bis zu 1 Aequivalent Salz annähernd proportional, bei 2 Aequivalenten in geringerem Maasse. Mit zunehmender Verdünnung nimmt der verzögernde Einfluss ab, jedoch in keinem einfachen Verhältniss. Umgekehrt, wie bei der Salzsäure,

wächst der verminderte Einfluss der Salze für die Gruppe der Alkalien mit steigendem Atomgewicht:

N. H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ + $\frac{1}{2}$ Na ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ + $\frac{1}{4}$ Na ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ + $\frac{1}{2}$ Na ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ + 1Na ₂ SO ₄
1	0.885	0.760	0.578	0.426

N. H ₂ SO ₄	+ $\frac{1}{2}$ MgSO ₄	+ $\frac{1}{2}$ Li ₂ SO ₄	+ $\frac{1}{2}$ Na ₂ SO ₄	+ $\frac{1}{2}$ K ₂ SO ₄
1	0.787	0.620	0.579	0.530

Die Unterschwefelsäure wird durch ihre Salze in demselben Sinn, wie die Chlorwasserstoffsäure, beeinflusst; ebenso die zwei-basische Methylendisulfosäure; die Dichloressigsäure dagegen wie die Schwefelsäure. Auf die Basicität der Unterschwefelsäure lässt sich also aus ihrem Verhalten kein bestimmter Schluss ziehen, doch scheint dem Verfasser daraus hervorzugehen, dass sie in wässriger Lösung keine sauren Salze bildet. Schotten.

Ueber einige Abkömmlinge des carbanilsauren Methyls von W. Hentschel (*Journ. pr. Chem.* 34, 423—427). Verfasser ist geneigt, das Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf carbanilsaures Methyl, CH₃O.CO.NHC₆H₅, welches er früher (*diese Berichte* XVIII, 977) für die Sulfosäure der Methylamidobenzoösäure hielt, heute als Sulfosäure des carbanilsauren Methyls anzusprechen. Lässt man diese Sulfosäure mehrere Tage mit überschüssigem Bromwasser stehen, so bildet sich ein aus Alkohol in Nadeln krystallisirender, bei 96.5° schmelzender Körper C₈H₇O₂NBr₂. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure spaltet derselbe Kohlensäure ab und bildet Dibromanilin. Schmelzpunkt 79.4°; beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure tritt noch eine Nitrogruppe in den Benzolkern. Das bei 152° schmelzende Dibromnitroderivat zerfällt beim Kochen mit Kalilauge oder Erhitzen mit wässrigem Ammoniak im Rohr unter Bildung von Dibromnitroanilin, Schmelzpunkt 127.5°. Wird die ursprüngliche Sulfosäure in dem dreifachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure gelöst und in der Kälte mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt, so entsteht ein bei 189° schmelzender Körper, der beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr in Kohlensäure und Dinitroanilin, Schmelzpunkt 188°, zerfällt. Schotten.

Methoden zur Bestimmung der relativen Beständigkeit der Alkylbromide von Ira Remsen und W. Hillyer (*Americ. Chem. Journ.* 8, 251—262). Aethylbromid, normales Propylbromid und

Isopropylbromid, Butylbromid und Amylbromid vom Siedepunkt 119° wurden in alkoholischer Lösung mit Zink und Schwefelsäure behandelt und der Umfang der nach einer bestimmten Frist eingetretenen Reduction durch Bestimmung des Broms nach Volhard's Methode ermittelt. Zu jedem Versuche wurde eine Quantität des Bromides genommen, welche 200 mg Brom enthielt. Es ergab sich, dass die Bromide der primären Alkohole an Widerstandsfähigkeit gegen Zink und Schwefelsäure abnahmen, je mehr sie von den unteren Gliedern der Reihe zu den höheren vorschritten. Isopropylbromid zeigte sich weit weniger beständig als das normale Propylbromid. Wirkte das Zink auf die alkalische Lösung der Bromide, so war das Verhalten das entgegengesetzte, Aethylbromid und normales Propylbromid waren die wenigsten, Isopropylbromid das am meisten widerstandsfähige. Normales Propylbromid wird auch durch Ammoniak leichter zersetzt als Isopropylbromid. Alkoholische Natronlösung zersetzt die Bromalkyle unter Bildung der gemischten Aether. Bei Aethylbromid war die Umwandlung am vollständigsten. dann folgten der Reihe nach normales Propyl-, Isopropyl-, Amyl- und Butylbromid.

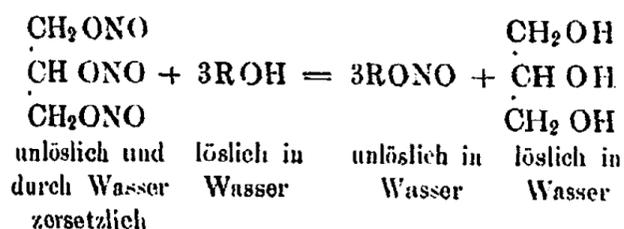
Schertel.

Ueber die Oxydation der Substitutionsproducte aromatischer Kohlenwasserstoffe von Ira Remsen (*Americ. Chem. Journ.* 8, 262). Oxydation durch Kaliumpermanganat. R. Meyer und Baur sahen in der Thatsache, dass Cymolsulfosäure durch Kaliumpermanganat zu Oxypropylsulfobenzoösäure, durch Salpetersäure aber zu Sulfotoluylsäure oxydirt wird, einen Beweis dafür, dass negative Atomgruppen, welche sich in der Orthostellung gegen Kohlenwasserstoffreste im Benzolkern befinden, diese Reste gegen den Angriff saurer Oxydationsmittel schützen; dass dagegen durch alkalische Oxydationsmittel die in der Orthostellung befindlichen Reste oxydirt werden. Gegen diese Verallgemeinerung spricht die Beobachtung von Jacobsen (*diese Berichte* XI, 899), dass Metaxylolsulfamid mit sauren und neutralen Oxydationsmitteln dieselbe Toluylsulfaminsäure liefert. Auf Veranlassung des Verfassers hat W. H. Emerson Paraxylolsulfosäure in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat behandelt. Die Menge des letzteren wurde so berechnet, dass es eben zur Oxydation nur einer Methylgruppe hinreichte; eine grössere Menge gab Anlass zur Bildung von viel Terephtalsäure, während Xylolsulfosäure zum Theil unangegriffen blieb. Die oxydirte Lösung wurde mit Schwefelsäure neutralisirt und der durch Eindampfen erhaltene Salzzückstand mit Alkohol extrahirt. Nachdem ein Gemenge des unoxydirten Salzes und des Oxydationsproductes auskrystallisirt war, wurde die Mutterlauge mit Salzsäure übersättigt, und ein schwerer flockiger Niederschlag von Sulfoparatoluylsäure erhalten. Das Kalisalz krystallisirt in durchsichtigen Nadeln mit 2 Molekülen Wasser.

Um zu ermitteln, welche der beiden Sulfoparatolylsäuren gebildet worden sei, wurde ein Theil des Kaliumsalzes mit Aetzkali geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, angesäuert und mit Aether geschüttelt. Man erhielt im ätherischen Auszuge eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure vom Schmelzpunkte 202—205°, welche durch Eisensalze nicht gefärbt wurde und sich als α -Orthohomometaoxybenzoësäure erwies. Dieselbe Säure entsteht durch Oxydation von Paraxylolsulfamid mittelst Kaliumpermanganat. Die von Emerson angeführte Oxydation des Cymols in alkalischer Lösung lieferte Oxypropylbenzoësäure, wie inzwischen auch von O. Widman und J. A. Bladin (*diese Berichte* XIX. 583) gefunden worden ist. — Da sonach die Oxydation des Cymols ebenso verläuft, wie die von R. Meyer und Baur ausgeführte Oxydation der Cymolsulfosäure, — mit Chromsäure liefert Cymol als primäres Product Toluylsäure, — so ergibt sich, dass das verschiedene Verhalten gegen saure und alkalische Oxydationsmittel nicht der Gegenwart der Sulfogruppe zugerechnet werden muss, sondern dem ungleichen Verhalten der Methyl- und Propylgruppe.

Schertel

Neue Thatsachen über die Aetherbildung durch doppelte Umsetzung, Vorlesungsversuche von G. Bertoni (*Gazz. Chim.* XVI, 1886, 174—182). Um die glatte auch ohne Zuhilfenahme von Wärme stattfindende Aetherbildung auch in der Vorlesung zeigen zu können, wählt Verfasser als ätherificirenden Aether einen solchen der salpetrigen Säure, der von einem im Wasser löslichen Alkohol abstammt so dass man nach der Umsetzung den neu gebildeten Aether aus der wässrigen Flüssigkeit bequem abscheiden kann. Dieser Bedingung genügen Glycerintrinitrit, Aethylnitrit und andere von geringerer Wichtigkeit. — Die allgemeine Reaction ist die folgende:

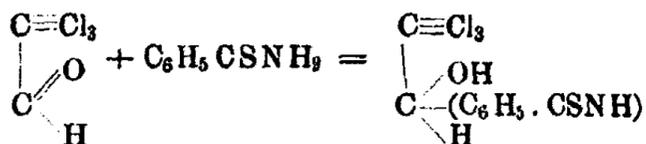


Ueber die Ausführung siehe Originalabhandlung.

Dennstedt

Einwirkung des Thiobenzamids auf Chloral von Matteo Spica (*Gazz. Chim.* XVI, 1886, 182—185). Gleiche Moleküle der beiden Substanzen wurden ca. 20 Minuten am Rückflusskühler gekocht und aus der Reaktionsmasse gelblich weisse in Wasser schwer, in den übrigen Lösungsmitteln leicht lösliche Krystalle erhalten, die bei 104°

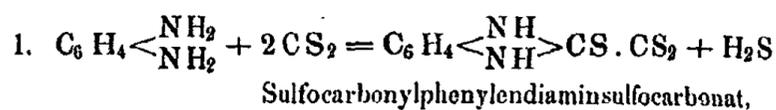
zu einer rothbraunen Flüssigkeit schmelzen. Die Reaction ist folgendermaassen verlaufen:



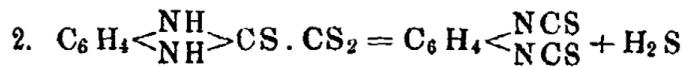
Mit Butylchloral verläuft die Reaction complicirter; es entstehen Chlorammonium, eine bei 120—128° und eine bei 130—131° schmelzende krystallinische Substanz. Beide enthalten Stickstoff und keinen Schwefel. Die letztere enthält 37.09 pCt. Chlor und ist wahrscheinlich identisch mit der von Schiff und Tassinari (*diese Berichte* X, 1786) als Butylchloralbenzamid beschriebenen Substanz. Auch letztere finden dieselbe Chlormenge (36.922), die Theorie verlangt aber nur 35,85 pCt.

Donnstedt.

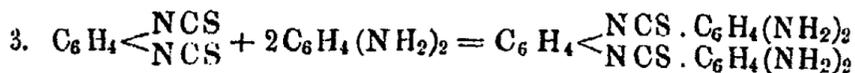
Sulfoderivate des *m*-Phenylendiamins von Pietro Gucci (*Gazz. chim.* XVI, 1886, 185). Schon früher ist die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf *m*-Phenylendiamin vom Verfasser studirt worden (siehe *diese Berichte* XVII, 2656). Die Reaction verläuft in der That in der vom Verfasser vermutheten Weise, so dass dieselbe in folgende Gleichungen gefasst werden kann:



Sulfocarbonylphenylendiaminsulfocarbonat,



Disulfocarbonylphenylendiamin.



Disulfocarbonyltriphenylendiamin.

Donnstedt.

Ein neues Homologes des Sarkosins. Normale Methylamidovaleriansäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} (\text{NH} \cdot \text{CH}_3) \text{COOH}$ von A. Menozzi und C. Belloni (*Atti d. Acc. d. Lincei Rend.* 529—531, 1886). Lässt man normalen Butylaldehyd und concentrirte Blausäure auf einander einwirken, zuerst bei gelinder Wärme, dann bei 100°, fügt dann die berechnete Menge Methylamin hinzu und erwärmt von Neuem allmählich bis 100°, so erhält man das Nitril der gesuchten Substanz, das durch längeres Kochen mit verdünnter Salzsäure verseift wird. Man verdampft zur Trockne, zerlegt das Chlorhydrat mit Silberhydrat und entfernt das Silber mit Schwefelwasserstoff. Aus der concentrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten eine krystallinische Masse ab, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus ver-

dünntem Alkohol in reinem Zustande erhalten wird. Die Säure ist sehr leicht in heissem und leicht löslich in kaltem Wasser, ebenso in heissem, schwer löslich in kaltem Alkohol. Aus der concentrirten wässrigen Lösung krystallisirt sie in langen glänzenden Nadeln, aus der alkoholischen in abgespalteten Nadeln. Die Krystalle halten 1 Molekül Krystallwasser, das sie über Schwefelsäure verlieren. Im Röhrechen beginnt sie bei 110° zu sublimiren, bei 160° ist die Sublimation lebhaft. Die Salze der neuen Amidosäure zeichnen sich durch grosse Löslichkeit in Wasser aus, auch in Alkohol sind sie leicht löslich. Die Salze mit den Säuren haben saure Reaction und können daher volumetrisch bestimmt werden. Nitrat: $C_6H_{13}NO_2 \cdot NO_3H$, durchsichtige Prismen, färbt sich gelb gegen 100°. Chlorhydrat: $C_6H_{13}NO_2 \cdot HCl$. Leicht lösliche Nadeln, die bis 125° unverändert bleiben. Sulfat: $(C_6H_{13}NO_2)_2SO_4H_2$, kleine durchsichtige Prismen, bis 120° unveränderlich. Kupfersalz: $Cu(C_6H_{13}NO_2)_2 \cdot 2H_2O$. An der Luft unveränderliche schöne blaue Prismen mit violetter Reflex. Verlieren bei 100° das Krystallwasser.

Dennstedt.

Bromderivate des Thymols, des Thymochinons und des Oxythymols von G. Mazzara und G. Discalzo (*Gazz. chim.* XVI, 195—197). Bromnitrosothymol durch Einwirkung gleicher Moleküle Brom und Nitrosothymol in Eisessig. Glänzende goldgelbe Nadeln, die sich gegen 135° zersetzen. Bromnitrothymol. Nitrosothymol wird durch Ferricyankalium oxydirt und das Product mit Brom wie oben angegeben behandelt. Gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 100 bis 101°. Bromamidothymol, röthliche am Licht sich schnell färbende Schuppen, die gegen 90° schmelzen. Bromthymochinon. Das Chlorhydrat des vorigen wird mit Kaliumnitrit behandelt; bei 48° schmelzende Blättchen. Bromhydrothymochinon, weisse bei 52 bis 53° schmelzende Krystalle, die nach einiger Zeit bei Gegenwart von Wasser roth werden und dann bei 37° schmelzen.

Dennstedt.

Phenylhydrazin und amidirte Verbindungen von Guido Pellizzari (*Gazz. chim.* XVI, 1886, 200—207). Aequimolekulare Mengen von Amidobenzoësäure und Phenylhydrazin werden ca. 1 Stunde auf 160—170° erhitzt, das Product mit Sodalösung gewaschen und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält Amidobenzoylphenylhydrazid $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot CO(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)$ in gelben bei 151° schmelzenden Blättchen. In ähnlicher Weise werden dargestellt: Formylphenylhydrazid $HCO \cdot NH \cdot NHC_6H_5$, Schmelzpunkt 145°. Acetyl- und Benzoylphenylhydrazid mit den von E. Fischer angegebenen Eigenschaften (siehe *Ann.* 190, 67). Aus Harnstoff und Sulfoharnstoff werden erhalten: Phenylsemicarbazid $CO \cdot NH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ und Phenylthiosemicarbazid $CS \cdot NH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$, das erstere bei 170°, das andere bei 200—201° schmelzend. Aus Phtalimid und

Phenylhydrazin erhält man Anilphtalimid $C_6H_5NH \cdot N \begin{matrix} CO \\ < \\ CO \end{matrix} > C_6H_4$, das sich je nach der Concentration aus seinen Lösungen in Form dicker durchsichtiger Nadeln oder in sehr kleinen undurchsichtigen Krystallen abscheiden kann. Schmelzpunkt $179-180^\circ$. Durch Lösen in warmer verdünnter Natronlauge und Füllen mit Salzsäure erhält man glänzende weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 163° Phenylhydrazin-phtalsäure. Aus Phtalsäureanhydrid und Phenylhydrazin werden leicht gelb gefärbte Krystalle, bei 210° schmelzend, erhalten; sie sind in den Alkalien löslich und werden durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Es wird vom Verfasser als das dem Anilphtalimid isomere Phtalphenylhydrazid der Formel $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N \cdot CO \\ H \cdot N \cdot CO \end{matrix} > C_6H_4$ angesehen.

Dennstedt.

Zur Condensation von Thioharnstoff und Acetessigäther von Reinhold List (*Ann.* 286, 1—32). Verfasser zeigt, dass die Condensation des Acetessigäthers mit Thioharnstoff ganz analog derjenigen mit Harnstoff (vergl. Behrend, *diese Berichte* XVIII, Ref. 543) verläuft. Man lässt 13 g Acetessigäther, 8 g Thioharnstoff und 10 ccm absoluten Alkohol nebst einigen Tropfen Salzsäure etwa 3 Tage stehen, trocknet das krystallisirte Product über Schwefelsäure im Vacuum und verwandelt es durch Kochen mit alkoholischem Kali in das Kaliumsalz des Thiomethyluracils. Letzteres durch Säure aus dem Salz abgeschieden, hat die Formel $C_5H_6N_2SO$, ist identisch mit der von Nencki und Sieber, *diese Berichte* XV, 357 beschriebenen Verbindung, schießt aus siedendem Wasser in Blättchen an, löst sich fast nicht in Alkohol und Aether und zu 0.54 g in 1 L Wasser bei 21° und zersetzt sich unter Bräunung von 280° an. Derivate des Thiomethyluracils: $C_5H_4Ag_2N_2OS$ (voluminös, amorph); $C_5H_4CuN_2SO$ (amorph, hellgelb); $(C_5H_5N_2OS)_2Hg$ (atlasglänzende, mikroskopische Nadelchen); $C_5H_5KN_2SO + \frac{1}{2}H_2O$ (Nadelchen); $C_5H_5NaN_2SO + 2H_2O$ (grosse prismatische Krystalle); $C_5H_5N_2SO \cdot CH_3$, verfilzte Nadeln, welche bei 210° erweichen, bei $219-220^\circ$ (unc.) schmelzen, in Alkali löslich sind und das Silbersalz $C_5H_7AgN_2OS$ (Nadelchen) liefern; $C_5H_5N_2SO \cdot C_2H_5$ bildet Täfelchen vom Schmelzpunkt $144-145^\circ$ (unc.) oder wasserhaltige verwitternde Nadeln; $C_5H_5N_2SO \cdot CH_2CO_2 \cdot C_2H_5$ (Thiomethyluracilessigäther, aus dem Natriumsalz und Chloressigäther) krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt $142-143^\circ$ (unc.) und giebt nach Verseifung mit Natron die freie Säure $C_7H_8N_2SO_3$, welche sehr schwer von kaltem, leichter von kochendem Wasser und Alkohol gelöst wird, in Nadeln anschießt, bei ca. 180° sich bräunt und unter Zersetzung bei $203-204^\circ$ schmilzt. Das Thiomethyluracil giebt: 1. mit Bromwasserstoff eine lockere Verbindung; 2. mit trockenem Brom und Chlor halogenhaltige, noch

[59*]

nicht erkannte Körper; 3. geht es durch Brom resp. Chlor in wässriger Lösung in Dibromoxymethyluracil $C_5H_6Br_2N_2O_3$ (Behrend l. c.) resp. Dichloroxymethyluracil $C_5H_6Cl_2N_2O_3$ (grosse, in kochendem Wasser lösliche Tafeln) über; 4. wird es in kochender alkalischer Lösung durch Bleioxyd langsam zu Methyluracil entschweifelt; 5. wird es durch Salzsäure bei 150—160°, sowie durch Essigsäureanhydrid bei 180—190° und durch Ammoniak bei 140—150° in Methyluracil übergeführt. Der Methyläther des Methyluracils wird durch Salzsäure bei 180—190° in Methyluracil und Methylmercaptan gespalten, enthält also die Gruppe C. (SCH₃); dem Thiomethyluracil selber schreiben die Verfasser jedoch die analoge Constitution, wie dem Methyluracil auf Grund der ähnlichen Entstehungsweise zu, nehmen also die Gruppierung :C:S und nicht :C.SH an.

Gabriel.

Ueber Nitroderivate des Methyluracils von Albin Köhler (*Ann.* 286, 32—57. Vergl. Behrend, *diese Berichte* XVIII, Ref. 544 f.). Um Nitrouracilcarbonsäure $C_5H_3N_3O_6 + 2H_2O$ zu erhalten, übergiesst man 2 g Methyluracil mit 5 cc eines Gemisches gleicher Volume rother rauchender Salpetersäure und solcher von der Dichte 1.5, lässt die Flüssigkeit unter Kühlung 20—24 Stunden stehen, erwärmt vorsichtig, bis die Lösung hellgelb geworden ist, und filtrirt den beim Stehen sich abscheidenden gelben krystallinischen Körper ab; in Wasser gelöst liefert letzterer durch langsame Verdunstung im Vacuum grosse gelbe Krystalle der gewünschten Säure (50—60 pCt. Ausbeute; rhombisch: $a:b:c = 0.323:1:1.081$; 010, 110, 011), welche sich über 230° ohne Schmelzung zersetzen und durch Kochen mit Wasser, sowie durch Erhitzen auf 150° in Nitrouracil und Kohlensäure zerfallen; Salze: $C_5H_3N_3O_7Ag_2$ (gelb, amorph); $C_5H_3N_3O_7Pb + \frac{1}{2}H_2O$ (weisse Nadelchen); Nitrouracilcarbonsäureäther (mikroskopische Prismen, welche bei ca. 250° unter partieller Zersetzung schmelzen) entsteht durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Nitrosäure. Die Nitrosäure wird durch Zinn und Salzsäure reducirt zu Amidouracilcarbonsäure $C_5H_5N_3O_4$, gelbe, concentrisch gruppirte, mikroskopische, in heissem Wasser ziemlich lösliche Nadeln, welche bei 150—160° unter Bräunung in Amidouracil (vgl. l. c.) übergehen. Salze der Amidosäure: $C_5H_6N_3O_5K + H_2O$ gelbe Nadeln; $(C_5H_4N_3O_4)_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$ amorph; $C_5H_4N_3O_4Ag$ grau, krystallinisch; $(C_5H_4N_3O_4)_2Pb$ concentrisch gruppirte Nadelchen. Amidouracilcarbonsäureäther entsteht mit Oxyuracilcarbonsäureäther gemischt durch Reduction des Nitrosäureäthers mittelst Zinn und Salzsäure; das Gemisch schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 260° und liefert verseift die Amidosäure. — Aus 4 g Methyluracil, 10 cc rauchender Salpetersäure und 5 cc concentrirter Schwefelsäure

erhält man in guter Ausbeute (40—50 pCt.) Nitrouracil. Das Nebenproduct $C_5H_2N_4O_5$ bei Nitrierung des Methyluracils (vergl. Behrend l. c.) erhält man gute Ausbeute (40—50 pCt.), wenn man 2 g Methyluracil mit 5 cc einer Mischung rother rauchender Salpetersäure und solcher von der Dichte 1.5 übergiesst und die Reaction sofort durch Erwärmen einleitet. Der Körper $C_5H_2N_4O_5$ bildet die Salze: $C_5HN_4O_5 \cdot NH_4 + \frac{1}{2}H_2O$ (gelbe, glänzende Nadeln, verpufft bei 110°), $C_5HN_4O_5K + \frac{1}{2}H_2O$ (rothe Prismen), $(C_5HN_4O_5)_2Ba + 4H_2O$ (lange Prismen, beim Erhitzen verpuffend) und geht durch Zinn und Salzsäure in die Amidoverbindung $C_5H_4N_4O_3 + H_2O$ über, welche gelbe Nadelchen darstellt, in Wasser schwer löslich ist, aus salzsaurer Lösung durch Wasser abgeschieden wird und bei 120° Krystallwasser abspaltet.

Gabriel.

Ueber eine neue Bildungsweise der Dibrom- und Dichlorbarbitursäure von Robert Behrend (*Ann.* 236, 57—68). Brommethyluracil (vergl. auch diese Berichte XVIII, Ref. 544) entsteht durch Kochen von Dibromoxymethyluracil mit Alkohol nach der Gleichung $C_5H_6Br_2N_2O_3 = C_5H_5BrN_2O_2 + HBrO$. Dichloroxymethyluracil wird erhalten, wenn man gepulvertes Methyluracil in Wasser suspendirt und Chlor bis zur bleibenden Grünfärbung der Lösung durchleitet; es krystallisirt aus Wasser in Tafeln (asymmetrisch; $a : b : c = 0.9468 : 1 : ?$; $\alpha = 105^\circ 6'$, $\beta = 48^\circ 35'$, $\gamma = 55^\circ 21'$; 100, 010, 001, $\bar{1}\bar{2}0$), löst sich ziemlich leicht in Alkohol und Aether und geht durch Erhitzen mit einer salzsauren Zinnchlorürlösung über in Chlormethyluracil [Nadelchen, sehr schwer in Wasser, schwer in Alkohol, fast gar nicht in Aether löslich]. Durch Eintragen in gekühlte, rothe rauchende Salpetersäure wird Dibromoxymethyluracil zu Baeyer's Dibrombarbitursäure oxydirt. Auf analoge Weise gewinnt man aus Dichloroxymethyluracil die Dichlorbarbitursäure in grossen Krystallen (rhombisch: $a : b : c = 0.7766 : 1 : 0.8929$; 100, 010, 001, 430, 110, 560, 120, 014, 035, 212, 7.16.8), welche sich leichter als die Bromverbindung in Wasser und sehr leicht in Alkohol und Aether lösen; als Nebenproduct tritt Barbitursäure auf.

Gabriel.

Synthetische Versuche mit dem Acetessigäther von Ludwig Knorr (*Ann.* 236, 69—115). Die wesentlichen Resultate vorliegender Arbeit sind bereits vom Autor zum Theil mit Antrick) in diesen Berichten XVI, 2593; XVII, 540, 2870 mitgetheilt; durch neue Beobachtungen haben sich einige früher ausgesprochenen Auffassungen und damit theilweise die früher gebrachte Nomenclatur geändert, wie aus nachstehendem erhellt. Die Anilacetessigsäure wird nämlich nicht mehr als Phenyl- β -imidoerotonsäure ($CH_3 \cdot C \cdot (NHC_6H_5) : CH \cdot COOH$) sondern als Anilid der Acetessigsäure, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CONHC_6H_5$ aufgefasst; es geht durch Brom in Monobrom-

acetessigsäureanilid $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ [früher Monobromanilacetessigsäure] vom Schmelzpunkt 138° und durch salpetrige Säure in Isonitrosoacetessigsäureanilid $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CONHC}_6\text{H}_5$ (Prismen vom Schmelzpunkt $99-100^\circ$) über, welches mit Zinkstaub und Eisessig hellgelbe, bei $212-215^\circ$ schmelzende Nadeln ($\text{C}_{20}\text{H}_{18-20}\text{N}_4\text{O}_2?$), und gemeinschaftlich mit dem Ester oder dem Anilid der Acetessigsäure reducirt Pyrrolabkömmlinge liefert. Acetessiganilid wird durch wasserentziehende Mittel in Oxy-

lepidin = γ -Methylcarbostyryl $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \\ \text{C}(\text{OH}) \end{array} \right.$ [früher

γ -Oxychinaldin resp. Py-1-Methylchinoxyl genannt] vom Schmelzpunkt 222° verwandelt, welches unter 17mm Druck bei ca. 270° unzersetzt siedet, mit Wasserdampf flüchtig ist, ein wasserfreies Platinsalz giebt, sowohl mit Säuren als mit Basen Salze bildet, mit Zinkstaub destillirt γ -Lepidin (zu Cinchoninsäure oxydirbar) und mit

Phosphorpentachlorid Chlorlepidin $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \\ \text{N} \dots \text{C} \text{Cl} \end{array} \right.$ [früher

Py-1-Methyl-3-Chlorchinolin resp. Chlorchinaldin genannt] liefert. Oxylepidin giebt mit Natriummethylat und Jodmethyl behandelt zwei

Isomere $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}$ nämlich: $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \\ \text{N} \dots \text{COCH}_3 \end{array} \right.$ Methoxylepi-

din und $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \\ \text{N}(\text{CH}_3) : \text{CO} \end{array} \right.$ Methyllepidon. Erstere Base (welche

auch aus Chlorlepidin und Kaliummethylalkoholat entsteht) ist eine bei $275-276^\circ$ corr. siedende Flüssigkeit; die zweite Base ist fest; erstere geht durch Erhitzen ($280-290^\circ$) im geschlossenen Gefäss in

letztere über. — Bromoxylepidin $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CBr} \\ \text{N} \dots \text{C}(\text{OH}) \end{array} \right.$ (früher als

Bromoxychinaldin resp. Py-1-Methyl-2-Brom-3-Oxychinolin aufgefasst) schmilzt bei ca. 258° . — Aethoxylepidin, analog der Methylverbindung aus Chlorlepidin und alkoholischem Alkali entstehend, schmilzt bei 51° und siedet bei 250° unter 342mm Druck.

Methyllepidon (Dimethylpsendocarbostyryl) [früher: Az-methyl-Py-1-methylpsendochinoxyl genannt], entsteht ausser auf den oben angegebenen Wegen auch durch Condensation von Methylanilin mit Acetessigäther, schmilzt bei $130-132^\circ$, sublimirt, destillirt bei 290° unter 250mm Druck, ist schwer in Aether und Wasser, leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und Säuren löslich, (das Platinsalz enthält $3\text{H}_2\text{O}$), wird durch Natriumamalgam zu einer bei 258° schmelzenden Verbindung reducirt, giebt mit wässrigem Brom Brommethyllepidon $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{BrNO}$ (Nadeln vom Schmelzpunkt 172°) und mit Brom bei Ausschluss von Wasser anscheinend ein Dibromadditionsproduct und ist mit Wasserdampf nicht flüchtig.

Gabriel.

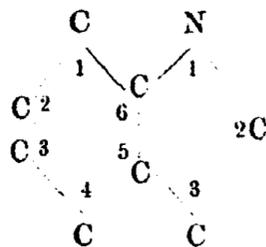
Synthese von Indolderivaten von Emil Fischer (*Ann.* 236, 116—126). Der wesentliche Inhalt dieser und der beiden folgenden Abhandlungen sind von E. Fischer in *diesen Berichten* XVII, 559 und XIX, 1563 mitgeteilt. Bezüglich der Nomenclatur der Indol-derivate siehe unten¹⁾.

Indole aus Phenylhydrazin von Emil Fischer (*Ann.* 236, 126—151). Verfasser beschreibt ausführlich Eigenschaften und Darstellung von Pr 2-Methylindol (Methylskatol) aus Aceton, von Pr 2-3-Dimethylindol aus Methyläthylketon, von Pr 2-3-Methyläthylindol aus Methylpropylketon, von Pr 2-Phenylindol aus Acetophenon, von Pr 2, 3-Diphenylindol aus Desoxybenzoin, von Pr 3-Methylindol (Skatol) aus Propylaldehyd, von Pr 2-Indolcarbonsäure aus Brenztraubensäure und von Pr 2, 3-Methylindolessigsäure aus Lävulinsäure. (Vergl. das vorangeh. Referat.) Gabriel.

Indole aus Methylphenylhydrazin von Jos. Degen (*Ann.* 236, 151—164.) Verfasser hat mittelst Methylphenylhydrazins dargestellt Pr 1n, 2-Dimethylindol aus Aceton, Pr 1n, 2-Methylphenylindol aus Acetophenon, Pr 1n, 2, 3-Dimethylindolcarbonsäure aus Acetessigäther, Pr 1n, 2, 3-Dimethylindolessigsäure (und Pr 1n, 2, 3-Trimethylindol) aus Lävulinsäureester. (Vergl. die beiden vorangehenden Referate.) Ferner wurde bereitet Propylidenmethylphenylhydrazin (aus Propylaldehyd), welches bei 198° unter 170mm Druck siedet und durch Erhitzen mit Chlorzink in ein wesentlich aus Pr 1n, 3-Dimethylindol bestehendes Oel übergeht. Gabriel.

Indole aus *m*-Hydrazinbenzoësäure von Anton Roder (*Ann.* 236, 164—173). 100 g *m*-Amidobenzoësäure (1 Mol.) in 400 g Wasser und 190 g concentrirte Salzsäure suspendirt, werden unter Kühlung mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und die entstandene Lösung der Diazosäure sofort in kalte Natriumsulfitlösung

¹⁾ Der stickstoffhaltige Ring des Indols (Pyrrolring) erhält das Symbol »Pr«, und die Zählung der Glieder beginnt im Pyrrolring mit dem Stickstoff und im Benzolring mit dem correspondirenden C-atom im Sinne des untenstehenden Schemas. Um Irrthümer zu vermeiden, wird die Stellung 1 in »Pr« mit »Pr 1ⁿ« bezeichnet.

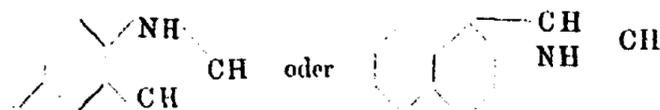


(4 Mol.) filtrirt; die anfangs rothe, dann gelbe Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Salzsäure salzsaure *m*-Hydrazinbenzoësäure, aus welcher letztere durch Natriumacetat abgeschieden wird. — Die Säure verbindet sich mit Aldehyden, Ketonen etc., und diese Producte geben zum Theil durch Chlorzink Indolderivate (vergl. die vorangehenden Referate). Acetonhydrazinbenzoësäure $C_{10}H_{12}N_2O_2$ entsteht aus einer Lösung des Chlorhydrats und Hydrazinbenzoësäure in acetonhaltigem, heissem Wasser auf Zusatz von Natriumacetat oder Kali; sie bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 150° , ist schwer in Wasser und Aether, leicht in Alkohol und Eisessig, gar nicht in Benzol und Ligroin löslich, bildet einen Aethyläther vom Schmelzpunkt $90-91^\circ$ (leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, viel schwerer in Benzol und Ligroin löslich) und geht (ebenso der Aether) durch Chlorzink anscheinend in ein Indolderivat über. — Hydrazinbenzoëbrenztraubensäure $C_{10}H_{10}N_2O_4 + H_2O$ entsteht in schwach salzsaure Lösung aus den Componenten, bildet wetzsteinförmige Krystalle, welche bei $206-208^\circ$ (uncorr.) unter Kohlensäureabgabe schmelzen, ziemlich schwer in heissem Alkohol und Eisessig, nahezu gar nicht in Wasser, Aether, Benzol und Ligroin löslich sind und einen Aethyläther (Nadeln vom Schmelzpunkt $101-102^\circ$, nicht in Wasser und verdünntem Alkali, leicht in Alkohol, Aether und heissem Benzol löslich) geben. Aus dem letztgenannten Aether erhält man durch Erhitzen mit Chlorzink ($215-220^\circ$) neben Harz und etwas Indol den Indoldicarbonsäuremonoäthylester $C_{12}H_{11}NO_4$ (und kleine Mengen einer kohlenstoffreicheren Säure), welcher ziemlich leicht in heissem Alkohol, ziemlich schwer in Aether und sehr schwer in Wasser löslich ist, schöne, über 250° unter Verkohlung schmelzende Nadeln darstellt und durch Verseifen mit Kalilauge übergeht in Indoldicarbonsäure (Nadeln, über 250° unter Verkohlung und Gasentwicklung schmelzend, ziemlich leicht in heissem Alkohol und Eisessig, schwer in Aether und Wasser löslich). Die Hydrazinbenzoësäure verbindet sich ferner: 1. mit Bittermandelöl (in Eisessig) zu Benzylidenhydrazinbenzoësäure $C_{14}H_{12}N_2O_2$ [Tafeln vom Schmelzpunkt $170-172^\circ$ uncorr., schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig löslich]; 2. (als salzsaures Salz) mit 1 Theil Traubenzucker und $1\frac{1}{2}$ Theilen Natriumacetat in 10 Theilen Wasser auf 100° erhitzt, zu hellgelben Nadeln von Phenylglucosazon-carbonsäure $C_{20}H_{22}N_4O_8$ [schmilzt $206-208^\circ$ (uncorr.) unter Schäumen, fast nicht in Wasser und Aether, schwer in heissem Alkohol, leicht in heisser Essigsäure und Ammoniumacetatlösung löslich]; 3. mit Phenylsenföl (in Eisessig) zur Carbonsäure des Diphenylsulfosemicarbazids $CO_2H.C_6H_4.N_2H_2.CS.NH.C_6H_5$ [alkohollösliche, bei $204-205$ uncorr. unter Schäumen schmelzende Nadeln].

Gabriel

Indole aus β -Naphtylhydrazin von Adolf Schlieper (*Ann.* 286, 174—184). Verfasser zeigt, dass E. Fischer's β -Naphtylhydrazin (*diese Berichte* XIX, Réf. 303) sich mit Ketonen und Ketonensäuren verbindet, und dass diese Producte mit Zinkchlorid indolartige¹⁾ Körper geben, sich also wie die entsprechenden Phenylhydrazinderivate (siehe E. Fischer, weiter oben) verhalten. — Aceton- β -naphtylhydrazin $C_{10}H_7N_2H:C(CH_3)_2$ entsteht beim Erwärmen eines Gemisches der beiden Componenten, bildet hellgelbe, bei 65.5° schmelzende Prismen und ist leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Aethyliden- β -naphtylhydrazin $C_{10}H_7N_2H.C_2H_4$ aus Acetaldehyd etc. entstehend, stellt röthliche Tafeln dar, schmilzt bei $128-129^\circ$, ist sehr schwer in Aether und Ligroin, leicht in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform löslich. — β -Naphtylhydrazinbrenztraubensäure $C_{10}H_7.N_2H:C(CH_3)CO_2H$ (aus Brenztraubensäure) tritt in gelben Nadeln auf, welche bei 166° unter Kohlensäureabgabe schmelzen, sich in heissem Wasser, Aether, Ligroin sehr schwer, in heissem Alkohol und Eisessig ziemlich leicht lösen, und deren Aethylester gelbe, bei 131° schmelzende Nadeln darstellt, die sich leicht in den üblichen Mitteln und schwerer in Ligroin lösen. — Dieser Aether und ebenso das Aethyliden- β -Naphtylhydrazin gehen beim Schmelzen mit Chlorzink 195° (1) in β -Naphtindol $C_{10}H_6NH(CH)_2$ über, doch ist ersterenfalls die Ausboute weit besser und tritt als Neben- resp. Zwischenproduct β -Naphtindolcarbonsäure auf. Das Naphtindol, durch's Pikrat (dunkelrothe Nadeln) gereinigt, siedet unter Luftdruck über 360° , unter 18 mm Druck bei 222° , löst sich leicht in den üblichen Mitteln, schwer in Ligroin und etwas in Wasser mit grünblauer Fluorescenz, wird durch Salzsäure in eine feste Masse verwandelt, riecht schwach, nicht indolartig, bewirkt, in alkoholischer Lösung auf einen Fichtenspan gebracht und dann mit Salzsäure befeuchtet, eine Blauviolett-färbung. Die β -Carbonsäure $C_{10}H_6.NH:C_2H.CO_2H$ (s. o.) bildet glänzende Blättchen, schmilzt bei 226° unter Kohlensäureentwicklung, ist in Wasser fast nicht, in Aether schwer, in heissem Alkohol und Eisessig leichter löslich. — Aus dem Aceton- β -naphtylhydrazin entsteht durch Chlorzink (bei 175°) Pr-2-Methyl- β -naphtindol $C_{13}H_{11}N$, ein bald dunkelndes, bei $314-320^\circ$ unter 223 mm Druck siedendes Oel; es ist schwerflüchtig mit Wasserdampf, riecht schwach und nicht fäcal-

¹⁾ Da die in der β -Stellung befindliche Hydrazingruppe des β -Naphtylhydrazins zwei verschiedene Orthostellungen hat, so bleibt es zweifelhaft, an welcher Stelle bei der Schliessung des Indolringes die Kohlenstoffkette des Ketons eingreift. β -Naphtindol ist also



artig, färbt den Fichtenspan wie das Naphtindol und wird in alkoholischer Lösung durch Zinkstaub und Salzsäure reducirt zu Hydro-methyl- β -naphtindol $C_{13}H_{13}N$, welches ein goldgelbes, bei 190—200° unter 20 mm Druck siedendes Oel darstellt, kaum merklich riecht und mit Mineralsäuren sehr leicht lösliche Salze bildet.

Gabriel.

Ueber Phtalylacetessigester von Carl Bülow (*Ann.* 286, 184—194). Phtalylacetessigester $C_6H_4 \cdot C_2O_2 \cdot C_6H_3O_3$ (vergl. Fischer und Koch, *diese Berichte* XVI, 651) wird zweckmässiger derart bereitet, dass man die Umsetzung von Phtalylchlorid und Natriumacetessigester in der Kälte vor sich gehen, die Mischung dann 1—2 Tage stehen lässt und darnach mit Wasser versetzt; die Verbindung schießt aus Alkohol und Eisessig in farblosen, schiefwinkligen Krystallen resp. sechseckigen Blättchen an. Durch halbstündiges Erwärmen auf 65° zerfällt die schwefelsaure Lösung des Esters ziemlich glatt in gleiche Moleküle Essigsäure, Alkohol und Phtalylessigsäure. Der Ester gibt 1. mit alkoholischer Kalilauge sehr wasserlösliche, prächtige Krystalle von $C_{16}H_{18}O_7K_2 = C_{14}H_{12}O_5 + K_2O + C_2H_5OH$, 2. mit Ammoniak in der Siedehitze Phtalimid, und in der Kälte Phtalyl-diamid [Schmelzpunkt 219—220°], 3. wird er durch Phenylhydrazin in Phenylhydrazin-phtalylacetessigester $C_{20}H_{18}N_2O_4$ [derbe, tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 236—238°, nicht in Wasser, schwer in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, leichter in Eisessig, absolutem Alkohol, concentrirter Schwefelsäure und schwachen Laugen löslich] verwandelt, wobei als Nebenproduct Phtalylphenylhydrazin [Schmelzpunkt 179°] auftritt; und 4. wird der Ester durch Zinkstaub und Eisessig zu Benzylacetessigester-*o*-carbonsäure $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH_2CH(COCH_3)CO_2C_2H_5$ reducirt. Letzterer bildet lange Nadeln, schmilzt bei 92°, ist leicht löslich in den üblichen Mitteln, geht beim Kochen mit Barytwasser in Benzylaceton-*o*-carbonsäure $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ über, welche, leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, bei 114° schmilzt. Eine Verbindung von Benzylacetessigester-*o*-carbonsäure und Phenylhydrazin, $C_{20}H_{22}N_2O_4$, entsteht in der Kälte beim Zusammenbringen des Esters mit Fischer'schem Reagens; dieselbe bildet schwachgelbe Nadeln, schmilzt und zersetzt sich bei 235°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Benzol löslich und geht beim Erwärmen unter Alkohol- und Wasseraustritt in einen Körper $C_{18}H_{16}N_2O_3$ über, welcher derbe, bei 228—229° schmelzende Krystalle bildet, in den meisten Mitteln schwer, leicht in Eisessig sich löst und wahrscheinlich zu Knorr's Oxychinizinen (Oxypyrazolen) gehört.

Gabriel.

Ueber einige Verbindungen des Phenylhydrazins von Carl Bülow (*Ann.* 286, 194—197). Verfasser hat nach E. Fischer's Vorgang (*Ann.* 190, 125) nachstehende Hydrazide durch Erhitzen der

betreffenden Säuren mit der für das neutrale Salz berechneten Menge Phenylhydrazin auf 120–140° dargestellt; alle diese Producte (ebenso das Benzoylphenylhydrazin) zeigen in concentrirter Schwefelsäure gelöst und dann mit einem oxydirenden Agens (z. B. FeCl_3) versetzt roth bis blauviolette Färbung. Aepfelsäurediphenylhydrazid $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$, silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 213°, schwer in Wasser und Aether, leicht in Alkohol und Eisessig löslich. Weinsäurediphenylhydrazid $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$, Blättchen aus Alkohol oder Eisessig, schmilzt bei 226°. Schleimsäurediphenylhydrazid $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_6$, Blättchen, schmilzt bei 238–240°, sehr schwer in den meisten Mitteln, leicht in siedendem Phenylhydrazin löslich; Phenyleisigsäurephenylhydrazid $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$, Spiesse vom Schmp. 168 bis 169°; schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig löslich. Oxalsäuremonophenylhydrazidäthylester $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ bildet sich, wenn Oxalsäureester mit Alkohol und Phenylhydrazin bis zum beginnenden Sieden erhitzt wird; grosse Blätter, Schmp. 119°. Benzilmonophenylhydrazin $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$, schießt aus Alkohol in gelben Spiesen vom Schmp. 128–129° an und entsteht, wenn man ein aequimolekulares Gemisch der beiden Componenten bis zur Reingelbfärbung erwärmt und dann mit essigsäurehaltigem Wasser versetzt.

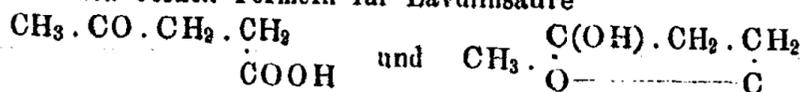
Gabriel.

Ueber die sogenannte α -Thiophensäure und ihre Beziehung zu den beiden normalen Carbonsäuren des Thiophens von Victor Meyer (*Ann.* 286, 200–224). Wie der Verfasser bereits in diesen *Berichten* XIX, 628 kurz mitgetheilt hat, sind α - und β -Thiophensäure durchaus verschieden, dagegen fallen alle ihre Derivate in ihren physikalischen Eigenschaften absolut zusammen und müssten für identisch erklärt werden, wenn sie nicht die Eigenschaft besässen, dass jedes aus der α -Säure bereitete Derivat bei der Rückführung wieder die α -Säure, jedes β -Derivat dagegen die β -Säure lieferte. Nunmehr ist es gelungen, die chemische Natur der α -Säuren, (Schmp. 119°) aufzuklären; diese Säure (welche bisher meist aus dem α -Nitril bereitet worden war) lässt sich nämlich auch erhalten, wenn man ein Gemisch von 2 Theilen β - und 3 Theilen γ -Thiotolen mit Permanganat oxydirt: sie ist also eine Krystallvereinigung von β - und γ -Thiophensäure; überhaupt entstehen durch Oxydation von β - und γ -Thiotolen in verschiedenen Mischungsverhältnissen verschiedene, scheinbar absolut einheitliche Thiophensäuren, so z. B. aus 1 Theil β - und 2 Theilen γ -Thiotolen (resp. 1 Theil β - und 1 Theil γ -) eine Säure vom Schmp. 113–114° [resp. 121°]. Sehr bemerkenswerth, aber unerklärt ist die Beobachtung, dass nur die entstehenden aber nicht die fertig gebildeten β - und γ -Säuren in Verbindung gebracht werden können. Verfasser bezeichnet nunmehr im Hinblick auf die übliche Thiophenformel die bei 126°5 schmelzende (bisherige β -) als

α -, und die bei 136° schmelzende (bisherige γ -) als β -Thiophensäure. — Als wichtigstes Resultat dieser Untersuchungen, (die Verfasser gemeinsam mit Pentleton und Schleichen ausführte) ergibt sich, dass in der Thiophengruppe eine ausserordentliche Neigung zum Zusammenkrystallisiren isomerer Körper besteht; derartige Verbindungen geben nun die α - und β -Carbonsäure, die Tribromverbindung des α - und β -Thiotoleus und wahrscheinlich auch die α - und β -Sulfosäure (denn aus einer scheinbar einheitlichen Sulfosäure entsteht durch Cyankaliumdestillation die früher α - genannte Thiophensäure).

Gabriel.

Ueber Acetylävulinsäure und die Constitution der γ -Keton-säuren von J. Bredt (*Ann.* 286, 225—232). Zur Entscheidung zwischen den beiden Formeln für Ävulinsäure



— für beide lassen sich Gründe anführen — hat Verfasser die Säure mit der 1½fachen der theoretischen Menge Essigsäureanhydrid einige Stunden auf 100° erhitzt; es resultirte in grossen, salpeterähnlichen Krystallen (Schmp. 78—79°) Acetylävulinsäure, welche nach Bildungsweise und Eigenschaften nicht als gemischtes Anhydrid, sondern als Essigester eines Hydroxylactons der Pseudolävulinsäure (vergl. die 2. Formel) aufzufassen ist; sie kann nämlich aus Alkohol und alkoholhaltigem Wasser umkrystallisirt werden und wird durch Sodalösung durch mehrtägiges Stehen nicht verändert, sondern erst beim Kochen tritt allmähliche Verseifung ein. Die Verbindung destillirt bei 140° unter 15 mm Druck unzersetzt und zerlegt sich beim Destilliren unter Luftdruck in Essigsäure und α - und β -Angelikalacton (vergl. Wolff, *diese Berichte* XVIII, Ref. 551).

Gabriel.

Notizen über die Hydrazine von E. Fischer (*Ann.* 286, 198 bis 199). Phenylhydrazin siedet unter 35 mm Druck ganz unzersetzt und unter 750 mm Druck bei 241—242° unter geringer Zersetzung. — Um Methylphenylhydrazin zu bereiten, werden 5 k Methylphenylnitrosamin und 10 k Eisessig in 35 k Wasser und 20 k Zinkstaub (Kühlung auf 10—20°) eingetragen, nach einigen Stunden bis nahe zum Sieden erwärmt, heiss filtrirt und der Zinkstaub mehrmals mit warmer, dünner Salzsäure extrahirt. Aus der sauren Lösung wird die Base durch viel starke Natronlauge abgeschieden, mit Aether mehrfach extrahirt und aus dem Extract 2185 g Rohbase und daraus 2085 g reines Sulfat gewonnen. Die Base destillirt unter 35 mm Druck bei 131° als farbloses, und unter 745 mm Druck bei 227° als etwas gelbes (Spuren Ammoniak enthaltendes) Oel.

Gabriel.

Untersuchungen über die Sulfinide. Ueber Benzoësäure-sulfinid von Ira Remsen und A. G. Palmer (*Americ. Chem. Journ.* 8, 223—227). Benzoësäuresulfinid kann ohne Zersetzung sub-

limirt werden und bildet dann dünne lang gestreckte dreiseitige Tafeln. Wird die wässrige Lösung der Verbindung mit concentrirter Salzsäure stark sauer gemacht und dann im Wasserbade nahe zur Trockne eingedampft, so wird sie in *o*-Sulfobenzoësäure umgewandelt. Das

Kalisalz: $C_6H_5\langle\begin{smallmatrix} SO_2 \\ CO \end{smallmatrix}\rangle NK + H_2O$ krystallisirt aus syrupdicker Lösung in kurzen harten glänzenden prismatischen Krystallen. — Die Silberverbindung $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} CO \\ SO_2 \end{smallmatrix}\rangle NAg$ erscheint nach dem Abkühlen der heissen wässrigen Lösung in langen weissen glänzenden Nadeln. Das Baryumsalz $(C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} CO \\ SO_2 \end{smallmatrix}\rangle N)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$ konnte nur als verfilzte Masse erhalten werden. Das Silbersalz liefert beim Erhitzen mit Jodmethyl Jodsilber und einen bei 128°–129° schmelzenden Körper, welcher in zarten flachen etwas gekrümmten Nadeln auftritt.

Schertel.

Ueber *p*-Aethoxybenzoësäuresulfimid von Ira Remsen und A. G. Palmer (*Americ. Chem. Journ.* 8, 227). Aethoxytoluolsulfamid in sehr verdünnter wässriger Lösung mit Permanganat oxydirt und stark eingedampft, giebt nach dem Versetzen mit Salzsäure feine weisse Nadeln, welche aus Wasser umkrystallisirt als lange zarte concentrisch gruppirte Nadeln erscheinen, welche bei 257°–258° schmelzen und theilweise Zersetzung erfahren; die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_3\langle\begin{smallmatrix} CO \\ SO_2 \end{smallmatrix}\rangle NH$. Das Kalisalz bildet lange



weisse gekrümmte seidenglänzende Nadeln.

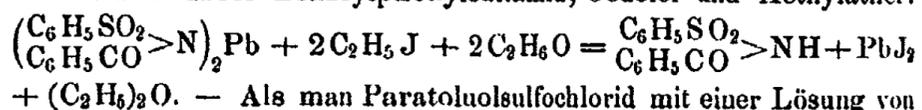
Ueber *p*-Brombenzoësäuresulfimid von Ira Remsen und W. S. Bayley (*Americ. Chem. Journ.* 8, 229 u. f.). Dieses Sulfimid wird durch Oxydation des von Hübner und Poel (*Ann.* 169, 21) dargestellten Amides mit Kaliumpermanganat und Fälln mit Salzsäure erhalten. Es bildet lange Nadeln die in Alkohol und heissem Wasser leicht, in Salzsäure fast gar nicht löslich sind. Es schmeckt ebenso süss als das Benzoësäuresulfimid. Auf der Zunge macht aber der süsse Geschmack rasch einem äusserst bitteren, dem Strychnin ähnlichen Platz. Das Sulfimid schmilzt bei 217°. — Aus der Mutterlauge von der Darstellung des Sulfinides wurde noch das Kalisalz der *p*-Bromsulfobenzoësäure erhalten. — Von Verbindungen des Sulfinides wurden dargestellt das Baryumsalz $(C_7H_3O_3SNBr)_2Ba + 7\frac{1}{2}H_2O$, seidenglänzende, faserige zu Büscheln vereinigte Krystalle; das Kalksalz, sternförmige Aggregate von gleichem Wassergehalte wie das Baryumsalz; das Silbersalz welches aus heissem Wasser in kurzen feinen Nadeln krystallisirt. — Wird das Sulfimid mit Phosphorpenta-

chlorid erhitzt, so entwickelt sich Salzsäure und die Masse wird krystallinisch. Behandelt man dieselbe hierauf mit absolutem Alkohol so erhält man eine braune Lösung und einen weissen Rückstand, welcher in heissem Alkohol sich löst und daraus in flachen Rhomben und federförmigen Aggregaten krystallisirt, die bei 199° schmelzen. Dieselben haben weder saure noch basische Eigenschaften, und liefern, mit Kali verseift wieder das Sulfinid. Nach dem Ergebnisse der Schwefelbestimmung muss die Substanz als der Aethylester des Sulfinides betrachtet werden. Aus der Behandlung des Silbersalzes mit Jodäthyl scheint eine von diesem Ester verschiedene Verbindung hervorzugehen.

Schertel.

Ueber Benzoyltoluolsulfamid und einige seiner Abkömmlinge von Ira Remsen und C. S. Palmer (*Americ. Chem. Journ.* 8, 235). Die Darstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel $R \cdot SO_2 > NR$, in welcher R einen Kohlenwasserstoffrest darstellt,

wurde versucht, indem die Bleiverbindung des Benzoylphenylsulfamids mit Aethyljodid in alkoholischer Lösung erhitzt wurde. Man erhielt dabei Benzoylphenylsulfamid, Jodblei und Aethyläther:



— Als man Paratoluolsulfochlorid mit einer Lösung von Methylamin behandelte, fand Vereinigung unter starker Erwärmung statt. Man erhielt ein braunes Oel, welches nach wiederholtem Waschen mit Wasser erstarrte und durch Vermischen der alkoholischen Lösung mit heissem Wasser nach längerem Stehen in rechteckigen Platten erhalten wurde, die bei 75° schmelzen. — Aethylparatoluolsulfamid $C_7H_7SO_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ wird wie die Methylverbindung erhalten und bildet gleichfalls rechteckige Platten vom Schmelzpunkte 58°. — Mit Anilin an Stelle des Aethylamins erhält man das bei 103° schmelzende Phenylparatoluolsulfamid. — Benzoylmethyltoluolsulfamid $C_7H_7SO_2N < \begin{array}{l} CH_3 \\ C_7H_5O \end{array}$ wird durch Erhitzen der oben beschriebenen Methylaminverbindung mit der berechneten Menge Benzoylchlorid auf 140° gewonnen. Zuerst ein braunes Oel verwandelt es sich nach dem Waschen mit Wasser in Krystalle, die bei 58° schmelzen.

Auf ähnliche Weise wurden dargestellt: $C_7H_7SO_2N < \begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_7H_5O \end{array}$

und $C_7H_7SO_2N < \begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_7H_5O \end{array}$. Letztere Verbindung krystallisirt in quadratischen Tafeln die bei 149° schmelzen und wird durch alkoholische Kalilauge in Benzoësäure und Toluolsulfamid umgewandelt.

Schertel.

Bemerkung zur Oxydation von Mononitromesitylen von W. H. Emerson (*Americ. Chem. Journ.* 8, 268). Nitromesitylen in Essigsäure gelöst und unter Erwärmen auf 60—70° mit Chromsäure oxydirt liefert eine Säure, welche bei 200° die ersten Anzeichen von Schmelzung giebt, aber erst bei 225° völlig flüssig wird. In das Baryumsalz verwandelt und aus demselben wieder gefällt, zeigt die Säure dasselbe Verhalten unverändert. Nur eine Säure wird bei der Oxydation gebildet. Die aus der Nitrosäure erhaltene Amidosäure schmilzt bei 245° (nach Fittig bei 235°) unter theilweiser Zersetzung. Die aus der Amidosäure dargestellte Oxysäure schmilzt bei 218—222°, ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Aus diesem Verhalten geht hervor, dass durch die Oxydation Paranitromesitylensäure gebildet wird und dass durch die Nitrogruppe die beiden in Orthostellung befindlichen Methylgruppen geschützt werden.

Schertel.

Ueber die Zersetzung von Diazoverbindungen von Ira Remsen und A. G. Palmer (*Americ. Chem. Journ.* 8, 243—251). Als die Diazoverbindung der Paramidoorthotoluolsulfosäure unter einem Ueberdrucke von 300 mm Quecksilber mit Alkohol erhitzt wurde, beobachtete man die Entwicklung von Stickstoff und Aldehyd; als Hauptproduct aber erhielt man, nachdem der Alkohol abdestillirt war, einen dunkeln stark sauren Syrup, welcher in das Natronsalz und durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak in das Amid verwandelt wurde. Dasselbe stellte nach der Reinigung lange, flache, glänzende, weisse Nadeln vom Schmelzpunkte 143—144° dar und erwies sich bei der Analyse als Aethoxytoluolsulfamid; daneben war auch eine geringe Menge von *o*-Toluolsulfamid entstanden. Versuche, welche angestellt wurden, um den Einfluss des Druckes auf die Ausbeute an beiden Verbindungen zu ermitteln, ergaben, dass je höher der Druck war, unter dem die Zersetzung der Diazoverbindung erfolgte, desto mehr von der Aethoxyverbindung erhalten wurde. Unter 500 mm Ueberdruck erhielt man fast nur die letztere; bei einem Ueberdrucke von nur 90 mm überwog die Bildung von *o*-Toluolsulfosäure. Diazosulfbenzoesäure, mit Alkohol in Röhren eingeschmolzen und im Wasserbade erhitzt, erlitt keine Zersetzung.

Schertel.

Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf die Hydrazintoluolsulfosäuren von E. A. Schneider (*Americ. Chem. Journ.* 8, 271—273). Wird *p*-Hydrazintoluolmetasulfosäure unter Erwärmen in concentrirter Schwefelsäure gelöst, so findet bei 80° heftige Entbindung von schwefliger Säure statt. Giesst man in diesem Stadium die Mischung in kaltes Wasser, so fällt ein glänzend rothes Pulver aus, welches nicht untersucht wurde; die überstehende Lösung liefert

beim Uebersättigen mit Alkali einen Niederschlag der von Gallinek und v. Richter (*diese Berichte* XVIII, 3172) dargestellten Basis. — *p*-Hydrazintoluolorthosulfosäure scheint sich in concentrirter Schwefelsäure bei höherer Temperatur ohne Veränderung zu lösen. Schertel.

Verfahren zur Trennung der beiden isomeren Toluidinsulfosäuren von E. A. Schneider (*Americ. Chem. Journ.* 8, 274). Das Kalisalz der *p*-Toluidinmetasulfosäure ist unlöslich in kalter Kalilauge, während das Kalisalz der *p*-Toluidin-*o*-sulfosäure in dieser Flüssigkeit leicht löslich ist. In gleicher Weise verhalten sich die Natronsalze. Zur Trennung der beiden Säuren erwärmt man dieselben mit concentrirter Kalilauge bis zur völligen Lösung, worauf beim Erkalten das Kalisalz der *p*-Toluidin-*m*-sulfosäure in starken Nadeln krystallisirt. Schertel.

Beitrag zur Kenntniss der Basen von Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* 108, 640—641). Während die Jodmethylat der Pyridinbasen mit Kali etc. Farbreactionen zeigen (vergl. *diese Berichte* IXX, 701, 702), geben die Jodmethylate des Piperidins und Coniins (beide sind Hexahydrobasen) keine Färbung mit Kali; auch die mit den Pyridinbasen isomeren aromatischen Amine (Anilin etc.) zeigen mit Kali etc. keine Färbung. Von den Hexahydropyridinbasen und aromatischen Aminen unterscheiden sich die Pyridinbasen ferner dadurch, dass sie mit Kali und wenig Wasser erhitzt den eigenartigen Geruch nach Dihydropyridinbasen entwickeln (Hofmann). Gabriel.

Specifisches Gewicht von krystallisirtem Strychnin von Thos. P. Blunt (*Pharm. Journ. Trans.* 1886, 62). Es wurde eine Lösung von Bleisubacetat in solcher Concentration hergestellt, dass ein Krystall von Strychnin darin suspendirt blieb. Das specifische Gewicht dieser Lösung und folglich auch das des Strychnins war 1.13. Freund.

Ulexin, eine neue Base aus Ulex Europaeus von A. W. Gerard (*Pharm. Journ. Trans.*, 1886). Der Same der Pflanze wird zur Entfernung des Fettes erst mit Aether behandelt und alsdann mit Alkohol erschöpft. Der beim Verdunsten verbleibende Extract wird hierauf mit Wasser ausgekocht und die mit Ammoniak versetzte wässrige Lösung mit Chloroform geschüttelt. Die so erhaltene Base bildet farblose Krystalle, welche sich in Wasser leicht zu einer stark alkalischen Flüssigkeit auflösen. Mit Säuren giebt die Substanz schön krystallisirende Salze. Freund.

Untersuchung der Blätter von Podophyllum peltatum, Lin. von Benjamin F. Charter (*Pharm. Journ. Trans.*, 1886, 105.). Freund.

Ueber die Zusammensetzung und Löslichkeit von Strychnin-oxitrat von Frank H. Fishedick (*Pharm. Journ. Trans.*, 1886, 171).

Durch Digestion von frisch gefälltem Strychnin mit Citronensäure hat der Verfasser zwei saure Salze erhalten, von denen das eine mit 4 Mol., das andere mit 2 Mol. Wasser krystallisirt.

Freund.

Ueber die Curcuma-Wurzel und ihre färbende Substanz von C. J. S. Thompson (*Pharm. Journ. Trans.*, 1886, 123). Freund.

Ueber Asclepias Cornuti und die verwandten Arten von Georg Kassner (*Landw. Vers.-Stat.*, 33, 241—245). Verfasser hat in den Milchsaftgefäßen der *Asclepias Cornuti* »syrische Seidenpflanze« neben Wachs und etwas Harz beträchtliche Mengen von Kautschuk gefunden, Bestandtheile, welche die Fasergewinnung der *Asclepias* hauptsächlich verhindern. Das durch Behandlung der Seidenpflanze mittelst Benzin gewonnene Extract enthält nahezu 50 pCt. Pflanzenwachs, 20—25 pCt. Kautschuk, der Rest von 30—25 pCt. entfällt auf Chlorophyll und Farbstoffe, unter denen namentlich gelbe und braune vertreten sind. — Die Reinigung des werthvollen Kautschuks geschieht durch Auskochen des Extractes mittels Alkohol und Laugen, durch welche das Wachs abgeschieden und der Farbstoff gelöst wird. Der Kautschuk besitzt die Eigenschaften des gewöhnlichen Kautschuks, lässt sich z. B. vulkanisiren. Die Ausbeute an Kautschuk, aus der *Asclepias* betrug im Mai 0.15 pCt., im August 0.13 pCt. und im September 1.61 pCt. — Das Wachs der *Asclepias* theilt die Eigenschaften des Bienenwachses, nur schmilzt es etwas höher, nämlich bei 70—80°.

Proskauer.

Ueber die chemischen Bestandtheile des Polyporus officinalis (*Agaricus alb.* der Officinen) von J. Schmieder (*Arch. Pharm.* [3] 24, 641—667). Der Aschengehalt des Schwammes wurde zu 0.081 pCt. gefunden; die Asche war besonders reich an den Phosphaten des Calciums und Magnesiums. Der Stickstoffgehalt des *Agaricus* betrug 0.917 pCt.; bei der Destillation mit Kalkmilch trat Methylamin auf. — Zur Feststellung der Bestandtheile des *Agaricus* wurde derselbe der Reihe nach 1. mit Petroläther (nicht über 45° siedend), 2. mit Alkohol, 3. mit Wasser, 4. mit Kalilauge und 5. mit Salzsäure extrahirt. Petroleumäther extrahirte: a) ein Weichharz von der Zusammensetzung $C_{15}H_{20}O_4$, b) ein flüssiges Fett, bestehend aus einem beim Stehen aus dem Fett auskrystallisirenden Körper: 1. Agaricol, $C_{10}H_{15}OH$, welches mit Phosphorpentasulfid erhitzt, die Verbindungen $C_{10}H_5SH$ und $(C_{10}H_{15})_2S$, bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure lieferte, 2. Cholesterin, 3. Cetylalkohol, 4. zwei feste Kohlenwasserstoffe $C_{29}H_{54}$ und $C_{22}H_{46}$, 5. einen Alkohol $C_9H_{18}O$, 6. eine harzartige Substanz $C_{11}H_{18}O$, 7. eine Fettsäure von der Formel $C_{14}H_{24}O_2$ und 8. eine der Ricinölsäure isomere, wenn nicht gar iden-

tische Fettsäure von der Formel $C_{18}H_{34}O_3$, deren Magnesium- und Silbersalz analysirt wurde. Im wässrigen Auszuge wurde Glycose, oxalsaures Eisen, Bernsteinsäure, Phosphorsäure, Aepfelsäure und Gerbsäure gefunden. — Im salzsauren Auszug befand sich eine in Zwillingskrystallen krystallisirende, in nicht genügender Menge isolirbare Säure, deren Bleisalz 81.09 pCt. Blei enthielt. — Alkohol entzog: 1. ein Harz (α -Harz), bestehend aus einem dunkleren Harze von der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O_4$ und einem helleren Harze $C_{17}H_{28}O_3$; 2. ein β -Harz, Agaricussäure, $C_{14}H_{27}(OH)(COOH)_2 \cdot H_2O$, deren Anhydrid $C_{14}H_{26}(COOH)_2$, Aether $C_{14}H_{27}(OH)(COOC_2H_5)_2 \cdot H_2O$ und Acetylverbindung $C_{14}H_{27}(OC_2H_5O)(COOH)_2$ beschrieben werden. 3. γ -Harz $C_{14}H_{22}O_3$, welches unter Wasserabspaltung einen sublimirbaren Körper, $C_{14}H_{20}O_2$, lieferte und 4. δ -Harz (Säure) von der Formel $C_{12}H_{22}O_4$. — Der alkalische Auszug enthielt einen stickstoffhaltigen Körper, wahrscheinlich ein Eiweisskörper. — Der Rückstand von allen diesen Extraktionen war Cellulose.

Proskauor.

Untersuchungen über die stickstoffhaltigen Bestandtheile einiger Raufutterstoffe von E. Schulze, E. Steiger und E. Bossard (*Landwirthsch. Vers.-Stat.* 33, 89—123). In der Abhandlung wurden die Untersuchungen einer Anzahl von Futterstoffen (wie Futterwicken, Rothklee, Luzerne Raygras) mit besonderer Rücksichtnahme auf die nicht eiweissartigen Stickstoffverbindungen mitgetheilt. Der Gang der Analyse war im Wesentlichen der schon in diesen Berichten XIX, Ref. 261) beschriebene (vgl. auch *diese Berichte* XIX, Ref. 498). Von den Ergebnissen seien folgende hier aufgeführt:

	Die Trockensubstanz enthielt:		
	Gesamt-N 0,0	N in Proteinstoffen	N in nicht protein- artigen Substanzen
Wickenheu I. Periode . . .	4.85	3.26	1.59
» II. » . . .	3.95	2.89	1.05
Rothklee A	4.71	3.60	1.11
» B	4.11	3.22	0.89
Luzerne, ganz jung . . .	4.38	3.20	1.18
» in der Blüthe . . .	2.50	1.84	0.66
Hafer A	4.12	3.51	0.61
» B	2.29	2.03	0.26
Raygras A	2.35	1.81	0.54
» B	2.64	3.04	0.60

Der Gehalt der Trockensubstanz an Asparagin (und Glutamin) betrug in:

Wicken I. Periode . . . 1.98 %	Hafer A 0.47 %
» II. » . . . 1.72 »	» B — »
Rothklee A 1.93 »	Raygras A 0.47 »
» B 1.18 »	» B 0.71 »
Luzerne, ganz jung . . . 2.03 »	
» in der Blüthe 1.04 »	

Proskauer.

Ueber den Milchsaft einiger Euphorbiaceen von G. Henke (*Arch. Pharm.* [3] 24, 729—758). Genauere Angaben über die quantitative Zusammensetzung werden vom Milchsaft der *Euphorbia resinifera* Berg (I) und der *Euphorbia Cattimandoo* W. Elliot (II) mitgetheilt. 100 Theile des Milchsaftes enthielten:

	I.	II.
Euphorbon	34.60	35.00
In Aether lösliches Harz	26.95	27.40
» » unlösliches »	14.25	13.70
Kautschuk	1.10	1.50
Aepfelsäure	1.50	1.15
Mit Alkohol und fällbares Gummi und Salze	8.10	7.60
Mit Alkohol nicht fällbares Gummi und Salze	12.39	12.15
In Ammoniak lösliche Salze und organische Substanzen	1.20	1.50

Ausser diesen wurden noch 19 andere Arten der Gattung *Euphorbia* untersucht. Allen Milchsaften ist das Euphorbon, die Aepfelsäure, hauptsächlich, wenn nicht ausschliesslich in Form von Calciumsalz und die Stärke gemeinsam. Kautschukähnliche Körper, sowie scharfe Harze wurden ebenfalls da, wo darauf Rücksicht genommen werden konnte, gefunden. Während die *Euphorbia resinifera* und *Cattimandoo* eine nahe Uebereinstimmung in der procentischen Zusammensetzung ihres Milchsaftes zeigen, kommen bei den frischen Milchsaften der übrigen *Euphorbia*arten doch bedeutende Abweichungen in dem Verhältniss zwischen den Mengen der Malate, der Stärke und des Euphorbons vor.

Das Euphorbon wird dem Milchsaft durch Petroleumäther entzogen. Die Elementaranalyse führte zu der Formel $C_{20}H_{36}O$. Die Verbindung schmilzt zwischen $67-68^{\circ}$, bildet weisse, glänzende Krystalle und besitzt (bei 18° in 20procentiger Chloroformlösung) die spezifische Drehung $(\alpha)_D = +15^{\circ} 88$. Angegeben wird das Verhalten des Euphorbons zu Essigsäureanhydrid, Brom, Salpetersäure [60*]

und Chromsäure. Mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt liefert das Euphorbon normales Heptan und Xylol neben geringen Quantitäten anderer Kohlenwasserstoffe.

Proskauer.

Studien über Diastase (I.) von C. J. Lintner (*Journ. prakt. Chem.* 84, 378—394). In Uebereinstimmung mit andern Autoren findet der Verfasser, dass das Verfahren der Gewinnung von Diastase durch Fällen nach dem Erhitzen auf 70° mit einer beträchtlichen Schwächung des Enzyms verbunden ist. Auch nach dem Verfahren von Wittich durch Extraction mit Glycerin wird ein geringeres Präparat erhalten, als durch Sättigen des Malzextractes mit Kochsalz und Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol und Aether. Empfohlen wird vom Verfasser das folgende Verfahren: 1 Theil Gerstengrünmalz oder abgeseibtes Luftmalz wird mit 2—4 Theilen 20 procentigen Alkohols 24 Stunden oder länger digerirt und das abgesaugte Extract mit dem 2 $\frac{1}{2}$ fachen Volumen absoluten Alkohols gefällt, die abgeschiedenen gelblichweissen Flocken abgesaugt, in einer Reibschale mit absolutem Alkohol verrieben, abfiltrirt, mit Aether verrieben, wieder abfiltrirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Auf diese Weise wird ein lockeres, gelblichweisses Pulver erhalten, welches nur schwer von Wasser benetzt wird und daher vor der Verwendung mit Wasser verrieben werden muss. Zur Reinigung der Diastase dient als wesentliches Mittel wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol; ferner die Dialyse, die allein es ermöglicht, den meist sehr hohen Aschengehalt der Rohdiastase — etwa 16 pCt. — auf 5 pCt. herabzudrücken. Die Asche besteht fast ausschliesslich aus neutralem phosphorsaurem Kalk. Die Reinigung der Rohdiastase mit Bleiessig nach Loew (*Pflüger's Archiv* 1882, 203) ist durchaus nicht zu empfehlen, indem das durch Bleiessig nicht Gefällte nur noch ein Viertel der vorherigen Wirksamkeit besitzt und daher nicht als reinere oder gar reine Diastase anzusprechen ist. Durch die Analyse wurde festgestellt, dass das Fermentativvermögen der rohen Präparate um so grösser ist, je stickstoffreicher sie sind. Eine gereinigte Diastase hatte, auf aschefreie Substanz berechnet, die folgende Zusammensetzung, welcher die für andere Fermente gefundenen Werthe an die Seite gesetzt werden mögen.

	C	H	N	S
Diastase (Lintner)	46.66	7.35	10.42	1.12
Pankreasferment (Hüfner)	46.57	7.17	14.95	0.95
Invertin (Barth; Donath)	43.9	8.4	9.5	0.6
Emulsin (Bull)	43.5	7.0	11.6	1.3

Die Diastase giebt fast alle Reactionen der Eiweisskörper, dagegen nicht die für Pepton so charakteristische Biuretreaction. In ausgezeichneter Weise giebt sie eine Reaction die sonst kein Proteinkörper

zeigt, das ist die Blaufärbung mit Guajaktinctur (welche besser wirkt, als wässrige Guajaklösung, Schönlein) und Wasserstoffsperoxyd. Der blaue Farbstoff ist löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und kann durch diese Mittel dem Alkohol leicht entzogen werden. Lösungen von Lab, Speichel, Pepsin, Invertin gaben unter den gleichen Bedingungen keine Reaction. Die Reaction bleibt aus, wenn die Diastase kurze Zeit gekocht wurde, oder wenn ihr Säure oder Alkali zugesetzt wurde, also unter denselben Bedingungen, unter welchen sie ihre fermentativen Eigenschaften einbüsst. Mit der Guajakreaction können die geringsten Mengen von Diastase nachgewiesen werden, so im Weichwasser von Gerste, Mais, Weizen etc.

Schotten.

Physiologische Chemie.

Die Assimilation des Asparagins durch die Pflanze von P. Baessler (*Landw. Vers.-Stat.* 33, 231—240). Die Versuche, welche mit jungen Maispflänzchen ausgeführt wurden, führten zu dem Ergebniss, dass Asparagin geeignet ist, von Pflanzen ebenso leicht und mit so günstigem Erfolge assimilirt zu werden, wie die Salpetersäure, wenn man im Stande ist, die Bildung von Zersetzungsproducten dieses Amids auszuschliessen.

Proskauer.

Ein Beitrag zur Kenntniss der Eiweissbildung in der Pflanze von Carl Oskar Müller (*Landw. Vers.-Stat.* 33, 311—347). Das Gesamtergebniss der in der Abhandlung beschriebenen Versuche ist folgendes: 1) das durch die Verdunklung in der Pflanze angehäuften Asparagin wird unter normalen Verhältnissen im pflanzlichen Organismus verbraucht; es ist daher nicht als ein Nebenproduct des Stoffwechsels aufzufassen. 2) Asparagin häuft sich in den wachsenden Organen einer Pflanze an, wenn man dieselben nur in jenen Theilen verdunkelt. Es ist deshalb die Annahme als falsch zurückzuweisen, dass die Assimilationsproducte die Verarbeitung dieses Amids zu Eiweisstoffen bedingen. 3) der Assimilationsprocess als solcher, der status nascendi der Kohlehydrate führt die Verwendung des Asparagins zur Protoplasmabildung in der Pflanze herbei.

Proskauer.

Beiträge zur Physiologie und Pathologie der Verdauung. II. von C. A. Ewald und J. Boas (*Arch. f. pathol. Anat.* 104, 271—305). Diese Fortsetzung der in *diesen Berichten* XIX, 451 referirten Mitthei-

lungen betrifft hauptsächlich Versuche über das Verhalten von Stärke und Fett im Magen normaler Menschen¹⁾. Wurden den Versuchspersonen im nüchternen Zustand²⁾ 200 bis 500 ccm von 1 bis 2 procentigem Stärkekleister eingegeben, so konnte eine Zeit lang ein annähernd gleiches Quantum Flüssigkeit wieder exprimirt werden (l. c.). In dieser Flüssigkeit liess sich manchmal schon nach 10 Minuten langem Verweilen im Magen freie Salzsäure nachweisen³⁾; in einem 30 Minuten dauernden Versuch wurde die Menge derselben bis auf 0.29 pCt. »officineller Salzsäure« angewachsen gefunden⁴⁾. So lange sich Flüssigkeit im Magen vorfand (60 bis 120 Minuten), enthielt dieselbe Salzsäure, deren Menge jedoch mit der Zeit allmählich wieder abnahm. Milchsäure liess sich nach der Eingabe von reinem Stärkekleister niemals mit Sicherheit nachweisen. In einer zweiten Versuchsreihe wurde 1 procentiger Stärkekleister vor der Einführung mit bestimmten Mengen freier Säuren versetzt, um den Einfluss der Acidität auf die Diastase des Speichels zu prüfen. Der zur Unterdrückung der Saccharificirung nöthige Säurezusatz schwankt in ziemlich weiten Grenzen für Salzsäure (siehe oben) zwischen 0.066 und 0.12 pCt., für Milchsäure zwischen 0.1 und 0.2 pCt., für Essigsäure und Buttersäure zwischen 0.2 und 0.4 pCt. Diese Schwankungen erklären sich zum Theil durch die wechselnden Mengen des sich beimischenden Speichels und Magensaftes. 0.07 pCt. »Salzsäure« zerstörte nach Verfasser das diastatische Ferment, so dass auch nach Neutralisation der Säure keine Saccharificirung⁵⁾ mehr eintrat; ebenso wirkte Milchsäure 0.15 pCt. (nicht 0.13 pCt.). Das allmähliche Verschwinden der in den Magen eingeführten Flüssigkeit wird von Verfasser nicht durch Resorption, sondern durch die Ent-

¹⁾ Zum Theil bereits der Versammlung der Naturforscher und Aerzte zu Strassburg 1885 mitgetheilt.

²⁾ Wurde der Versuch nach dem Frühstück (Caffee) vorgenommen, so liess sich eine reichlichere Production von Säure constatiren. Die Ausscheidung von Pepsin fand unabhängig von der Secretion freier Säure statt, doch wurde niemals Säure ohne Pepsin secernirt, abgesehen von einem pathologischen Fall, mitgetheilt von Ewald (*Berlin. Klin. Wochenschr.* 1886 No. 3).

³⁾ Das frühe Auftreten freier Salzsäure wurde auch von Edinger (*Untersuchungen zur Physiologie und Pathologie des Magens*, Leipzig 1881) und von Frerichs (*diese Berichte* XIX, 452) beobachtet.

⁴⁾ Nach der Acidität berechnet.

⁵⁾ Ueber die Wirkung der Säuren auf Speicheldiastase vergl. Chittenden und Griswold, *Americ. chem. Journ.* 3, 12, 1881, Nylén, *Upsala lakarefören förhandl.* 17, 1882, Langley und Eves, *Journ. of physiol.* 3 und 4, Chittenden und Smith, *Studies from the laboratory of Yale college*, New Haven 1885.

leerung des Mageninhalts in den Darm erklärt. Die Menge der exprimibaren Flüssigkeit wurde ebenso wie der procentische Gehalt an reducirender Substanz im allgemeinen umgekehrt proportional dem Säuregehalt gefunden. Verfasser vermuthen, dass die Acidität des Mageninhalts einen Anreiz zur Entleerung desselben ausübt, während sie andererseits annehmen¹⁾, dass bei der pathologischen sauren Hypersecretion, wo ein abnorm saurer Inhalt unter Umständen sogar im nüchternen Magen gefunden wird, eine Verhinderung der Entleerung durch krampfhaften Verschluss des Pylorus eintritt. Nach Einfuhr von neutralem Stärkekleister fand sich in allen Stadien der Verdauung reducirende Substanz im Magen. Quantitative Bestimmungen zeigten, dass die Menge derselben schon in den ersten Minuten ihr Maximum erreichte (entsprechend ca. 0.5 pCt. Traubenzucker) und mit steigender Säurebildung meist allmählich abnahm. Die während der ersten 30 Minuten gebildeten Producte waren ein gährungsfähiges, rechtsdrehendes und reducirendes Achroodextrin und Maltose; Traubenzucker war entweder gar nicht oder nur in verschwindend geringer Menge zugegen²⁾. Wurde dem Stärkekleister Olivenöl beigemischt (mindestens der vierte Theil), so zeigte das nach ca. 30 Minuten exprimierte Gemenge fast immer eine erhebliche Verminderung des Oelgehaltes; das Volum des wässerigen Bestandtheils wurde dagegen vermehrt gefunden, wenn das Gemenge heiss genossen war, anderenfalls fand es sich meist vermindert, öfter auch unverändert, während der procentische Gehalt an Stärke und Spaltungsproducten derselben (polarimetrisch bestimmt nach dem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure) stets herabgesetzt war. Nach der Einführung des Oelgemisches trat in der Regel keine freie Säure auf; die Saccharificirung der Stärke wurde durch das Oel nicht behindert.

Herter.

Zur Wirkung der Mittelsalze von G. Leubuscher (*Arch. f. pathol. Anat.* 104, 434—443). Die von einigen Autoren zur Erklärung der abführenden Wirkung der Mittelsalze herangezogene Vermehrung der Darmperistaltik spielt nach den von Leubuscher an Kaninchen angestellten Versuchen nur eine sehr geringe Rolle; als wesentlich sieht der Verfasser mit Buchheim die Flüssigkeitsausscheidung an, welche dieselben hervorrufen, wenn sie in den Darm eingeführt werden. Die beobachtete Flüssigkeitsansammlung ist nicht durch Störung der Resorption bedingt, denn als in entsprechende Dünndarmschlingen von Hunden gleiche Mengen Traubenzucker-

¹⁾ Vergl. Ewald, *Berlin. klin. Wochenschr.* 1886.

²⁾ In Uebereinstimmung mit den Untersuchungen von Musculus und von Mering über die Wirkung der Speicheldiastase (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 2, 403).

lösung eingebracht wurden, theils mit, theils ohne Zusatz eines Mittelsalzes, wurde in letzterem Falle nicht weniger Traubenzucker resorbirt als in ersterem. Die Injection von Mittelsalzen in das Blut bewirkt Obstipation (in Uebereinstimmung mit Buchheim gegen Aubert). Verfasser beobachtete nach Injection von Natriumsulfat bei Kaninchen eine bis zu 90 Stunden dauernde Retention der Faeces, bei Hunden bis zu 50 Stunden¹⁾.

In den Faeces werden um so weniger Mittelsalze gefunden, je längere Zeit zwischen dem Einnehmen des Laxans und dem Auftreten der Diarrhoe verstrichen war. Die Bestimmung der Salze der Faeces geschah auf den Vorschlag von Krukenberg nach ihrer Abtrennung durch Dialyse aus Pergamentschläuchen. Herter.

Die Entstehung der freien Salzsäure des Magensaftes von Herm. Ad. Landwehr (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1886, 337—340). Nach Verfasser nimmt eine durch Methylviolett gefärbte Milchsäurelösung auf Zusatz von Chlornatrium bläuliche Farbe an, es wird also auch ohne die Diffusion, die in den Versuchen Maly's (*diese Berichte* 9, 164, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 1, 174, 1877), mitwirkt, Salzsäure durch Milchsäure in der Kälte freigemacht. Landwehr schliesst sich der Anschauung an (Heidenhein), welche die Entstehung der Salzsäure des Magensaftes durch diesen Process erklärt. Er führt aus, dass das gebildete Natriumlactat der Resorption anheimfällt, während die Salzsäure an Eiweiss und Pepton gebunden wird²⁾. Dadurch wird die Fortdauer obigen Umsetzungsprocesses begünstigt. Die Salzsäure, welche durch feste Albuminstoffe gebunden war, geht bei der Peptonisirung wieder in Lösung, und Verfasser stellt sich vor, dass dieselbe durch Resorption des Pepton vollständig frei werden könne.

Gemeinschaftlich mit Fick bestätigt Verfasser die Angabe, dass der störende Einfluss freier Salzsäure auf die Wirkung der Diastasen durch die Anwesenheit von Pepton aufgehoben wird (Falk³⁾, Chittenden und Ely⁴⁾. Herter.

Ueber die physiologischen Wirkungen des chlorwasserstoffsauren und bromwasserstoffsauren Coniin auf den thierischen Organismus von J. Archarow (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 7886).

¹⁾ Magnesiumsulfat wirkte tödtlich bei intravenöser Injection (durch Fällung von Globulin im Blut).

²⁾ Vergl. unter anderen Ewald (*diese Berichte* XVI, Ref. 252). Richet (*Journ. de l'anat. et de la physiol.* 19, 109, 1883). Cahn (*Tagebl. d. Ges. d. Naturf. etc.*, Strassburg 1885).

³⁾ *Arch. f. pathol. Anat.* 84, 119, 1881.

⁴⁾ *Americ. Chem. Journ.* 4, No. 2, 1882.

369—371). Die Salze des Coniin wirken lähmend, hauptsächlich durch Paralyse der motorischen Nervenendapparate in den Muskeln. Bei Injection in das Blut rufen sie Speichelsecretion hervor, während Gallen- und Harnabsonderung fast gar nicht beeinflusst werden. Durch Coniin vergiftete Thiere können durch rechtzeitige Anwendung der künstlichen Respiration gerettet werden. Herter.

Ein neues Reagens auf freie Säure von R. Hösslin (*Münchener med. Wochenschr.* 1886, No. 6). Verfasser empfiehlt als solches das »Congoroth«, welches durch Säuren gebläut wird, und zwar stärker durch anorganische als durch organische; saure Salze sind ohne Wirkung. Es wird am zweckmässigsten in Form von »Congo-papier« angewandt.

Herter.

Ueber das Congoroth als Reagens auf freie Säure von Hugo Schulz (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1886, 449—450). Verfasser constatirte bei Rotatorien, besonders Brachionusarten, welche in wässriger Lösung von Congoroth gehalten wurden, eine deutliche Blaufärbung der Randpartien des Magens, ein Zeichen saurer Reaction. Auch grössere frei schwimmende Infusorien zeigten an wechselnden Stellen leicht blaue Färbung, nicht aber Vorticellen.

Herter.

Ueber den Einfluss der bitteren Mittel (Amara) auf die Verdauung und Assimilation der Eiweisskörper von M. Tschelzoff (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.*, 1886, 401—405.)¹⁾ Die bitteren Mittel, welche Verfasser meist in Form der gebräuchlichen Extracte anwandte, verzögerten sogar in kleinen Dosen (0.5—0.25 pCt.) die künstliche Pepsinverdauung von frischem Fibrin und beschränkten die Bildung von Pepton (nach der Biuretreaction bestimmt). In den Thierversuchen (an Hunden) war der verzögernde Einfluss auf die Verdauung weniger ausgesprochen, Dosen von 0.1—0.05 g blieben meist indifferent. An Thieren mit permanenter Magen fistel wurde festgestellt, dass grosse Dosen (0.06 g pro kg) die Absonderung des Magensaftes verminderten, während kleine Dosen eine unerhebliche und schnell wieder verschwindende Vermehrung desselben bewirkten; in beiden Fällen war die Verdauungsfähigkeit des Saftes herabgesetzt. Die Absonderung des pankreatischen Saftes wurde durch die Amara nicht beeinflusst, die Trypsinverdauung aber verzögert. Die Gallensecretion wurde durch Extract. Absynthii, Trifolii und grosse Dosen Cetrarin meist etwas vermehrt, nicht durch Extract. Quassiae und Colombo. Auch durch Beschränkung der Gährungsprocesse wirken nach Verfasser die Amara nicht

¹⁾ Ausführlich mitgetheilt im Archiv der Klinik von Professor Botkin.

günstig, sie rufen im Gegentheil eine Steigerung derselben hervor, ebenso wie auch Cortex Chinae. — Stoffwechselfersuche an kranken Menschen und an Thieren lehrten, dass durch Extract. Absynthii der Umsatz gesteigert wird; die Stickstoffausscheidung in Harn und Koth wurde vermehrt gefunden. Extract. Quassiae und Trifolii verminderten die Stickstoffausscheidung im Harn, vermehrten dieselbe aber im Koth (erklärt durch verminderte Resorption im Darmkanal). Verfasser spricht sich daher gegen die Anwendung der Amara aus.

Herter.

Die Anaërobiose und die Gährungen von M. Nencki (*Arch. f. experim. Pathol.*, 21, 299—308.).

Einige Beobachtungen über die Milzbrandbacillen von A. Dyrmont (*Arch. f. experim. Pathol.*, 21, 309—317). Dyrmont hat auf Veranlassung von Nencki Milzbrandsporen und ausgewachsene Milzbrandfäden, welche in Koch'scher Fleischwasserpepton-gelatine rein gezüchtet waren, der Analyse unterworfen. Die mit Wasser gewaschenen Bacillen wurden mit verdünnter Salzsäure behandelt (4—8 Tropfen Säure vom specifischen Gewicht 1.12 auf 50—60 ccm Wasser, die Fäden bei 30°), dann wieder mit Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet. Die so behandelten Sporen lieferten 1. in Alkohol und Aether lösliche Stoffe 8.73 pCt., 2. in Alkohol, nicht in Aether lösliche 1.17 pCt., nur in Aether lösliche 0.03, in Alkohol unlösliche anorganische Stoffe 1.15 pCt. (die Asche wird vom Verfasser im Ganzen auf etwas über 2 pCt. geschätzt). Der extrahirte Rückstand enthielt (aschefrei berechnet) 12.44 pCt. Stickstoff. Die ebenso behandelten Milzbrandfäden gaben an Alkohol und Aether 7.8 pCt. ab (nach Abzug der Asche 7.1 pCt.); der Rückstand enthielt 6.8 pCt. Stickstoff. Nimmt man an, dass letzterer ausschliesslich dem von Nencki dargestellten Anthraxprotein (*diese Berichte*, XVII, 2605) angehört, so berechnen sich für die Sporen 77.75 pCt., für die Fäden nur 42.5 pCt. Albuminstoff. Das Anthraxprotein wurde theils aus der klar filtrirten Nährlösung durch Fällung mit Essigsäure, theils aus den Sporen dargestellt. Bei 110° getrocknet enthielt es nach den Daten einer vom Verfasser angeführten Analyse Kohlenstoff 52.1 pCt., Wasserstoff 6.82, Stickstoff 16.2 pCt. — Die Milzbrandfäden wurden durch Salzsäure 0.5 pCt. nicht getödtet, wohl aber durch 1 pCt.; die Sporen resistiren einer 2 procentigen Säure. In einer Nährlösung, welche Gelatine, Traubenzucker, Pepton und Calciumcarbonat enthielt, bildeten die Milzbrandbacillen bei Bruttemperatur keine Milchsäure und keine flüchtigen Säuren, wohl aber etwas Bernsteinsäure.

Herter.

Analytische Chemie.

Luftanalyse nach einem neuen Princip von O. Pettersson (*Zeitschr. anal. Chem.* 25, 467—478). Der Verfasser beschreibt einen Apparat, der im Original auch durch Zeichnung wiedergegeben ist, welcher erlaubt, in kurzer Zeit den Wasser- und Kohlensäuregehalt der Luft genau zu bestimmen. Die Analyse besteht darin, dass die in einer Pipette abgemessene Luftprobe zuerst in ein Trockengefäß eingeführt und die Volumverminderung beim Trocknen gemessen wird, dann nach Rückführung in die Pipette die Luft in gleicher Weise in ein zur Absorption der Kohlensäure eingerichtetes Gefäß überleitet und die Menge der letzteren ebenfalls aus der Volumabnahme ermittelt wird. Wegen der Details muss auf das Original verwiesen werden. will

Gasanalytische Methode von O. Pettersson (*Zeitschr. anal. Chem.* 25, 479—484).

Ueber eine neue Methode zur Bestimmung des Fluors auf volumetrischem Wege von F. Oettel (*Zeitschr. anal. Chem.* 25, 505—511). Die Methode beruht auf der Zersetzung der Fluorverbindungen mit concentrirter Schwefelsäure bei Gegenwart von Quarz und der Messung des entwickelten Fluorsiliciums durch Verdrängung, ähnlich wie dies beim Scheiblerschen Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure geschieht. Als Sperrflüssigkeit dient Quecksilber, welches sich in einer graduirten Bürette befindet, so dass die Verschiebung des Meniskus direct das entwickelte Gasvolumen anzeigt. Der Fluorometer benannte Apparat ist ganz aus Glas ohne Gummi oder Korkverbindungen hergestellt und besteht aus einem Entwicklungskolben, einer graduirten Bürette und einem Niveauröhr. Die Verbindung zwischen Kolben und Bürette geschieht durch Einschleifen und Ueberdeckung der Glasschliffe mit Quecksilber (s. die Zeichnung des Orig.). Die Schwefelsäure, welche zu dem Versuche benutzt wird, gewinnt man durch Abrauchen der concentrirten Säure des Laboratoriums unter Zusatz von Schwefelblumen und Eindampfen auf $\frac{2}{3}$ des Volums, um sowohl die Oxyde des Stickstoffs, wie das Wasser zu entfernen. Bei Berechnung der Resultate muss noch eine Correctur wegen der Löslichkeit des Fluorsiliciums in der Schwefelsäure angebracht werden. Die Methode eignet sich zur Bestimmung des Fluors in allen den Substanzen, welche durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt werden, ohne dass dabei ein anderes Gas als Fluorsilicium entwickelt wird. will

Ueber die Trennung des Zinks von Eisen, Kobalt und Nickel von P. von Berg (*Zeitschr. anal. Chem.* 25, 512). Bezugnehmend auf eine Arbeit von W. Hampe (diese Berichte XVIII, 345 R.) be-

schreibt der Verfasser seine Versuche zur Trennung des Zinks von den übrigen oben genannten Metallen unter Anwendung von Ameisensäure und Monochloressigsäure als Lösungsmittel. Er zeigt, dass es möglich ist, aus einer stark verdünnten Lösung bei Gegenwart von wenig freier Ameisensäure das Zink von Eisen und Nickel durch Fällung als Schwefelzink zu trennen. Bei Gegenwart von Kobalt war doppelte Fällung nöthig, um das Schwefelzink frei von Kobalt zu erhalten. Noch leichter gelingt die Trennung des Zinks von den Metallen die Eisengruppe bei Anwendung von Monochloressigsäure. Hier gelingt auch die Abscheidung des Kobalts in einer Operation, nur muss man die Lösung vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs auf 50—60° erwärmen und sobald die Fällung des Zinks vollendet ist, sofort ohne das Absetzen des Niederschlags abzuwarten, filtriren.

WIII.

Directe Trennung des Mangans von L. Blum (*Zeitschr. anal. Chem.* 25, 519). Mangan wird aus einer mit Weinsäure versetzten ammoniakalischen Lösung gefällt, während Eisenoxysalz unter diesen Umständen in Lösung bleibt. Zur quantitativen Trennung eignet sich die Reaction nicht, wegen der Schwierigkeit Manganferrocyanür zu filtriren und auszuwaschen.

WIII.

Ueber die Endreaction mit Fehling'scher Lösung von E. Beckmann (*Zeitschr. anal. Chem.* 25, 529). Es wird auf eine optische Täuschung aufmerksam gemacht, welche die Beobachtung des Verschwindens der blauen Farbe der Kupferlösung bei Zuckertitrirungen erschwert und empfohlen, stets das Filtrat auf Kupfer zu prüfen.

WIII.

Nachweis und Bestimmung von Jod, Brom und Chlor von M. Dechan (*Chem. Soc.* 1886, 682—685). Eine Lösung von Kaliumdichromat (40 g Salz in 100 Wasser) wirkt erst beim Kochen zersetzend auf Jodkalium, dann aber vollständig; Bromide und Chloride werden dadurch nicht angegriffen. Versetzt man die Lösung, aus welcher das Jod abdestillirt ist, mit verdünnter Schwefelsäure (1 Volum concentrirte Säure auf 1 Volum Wasser) und destillirt wieder, so wird nur Brom in Freiheit gesetzt. Dieses Verhalten lässt sich zum qualitativen Nachweis wie zur quantitativen Trennung der drei Halogene verwenden. Im ersteren Falle benutzt man eine mittelgrosse Röhre, welche mit Kork und einer zweimal rechtwinklig gebogenen Glasröhre versehen ist, und leitet die Dämpfe in eine Proberöhre, welche etwas Wasser und Schwefelkohlenstoff enthält. Man muss das Kochen solange fortsetzen, als die entweichenden Dämpfe noch Stärke bläuen, und dabei beachten, dass die Chromatlösung nicht weiter als auf zwei Drittel des ursprünglichen Volumens eindampfe. Sobald alles Jod ausgetrieben, versetzt man den Röhreninhalt mit verdünnter Schwefel-

säure, kocht und fängt die Dämpfe in Chloroform oder in Jodkaliumlösung und Stärke auf. Auf Chlor wird im bromfreien Rückstande auf gewöhnliche Weise geprüft. Bei quantitativen Bestimmungen bedient man sich einer Kochflasche von 150 ccm Inhalt, welche mit doppelt durchbohrtem Kork versehen ist. Die eine Durchbohrung hält einen Scheidetrichter, durch welche Wasser zur Verdünnung und Schwefelsäure zugelassen wird, durch die andere geht die zweimal rechtwinklig gebogene Röhre eines Kühlapparates, deren anderes Ende mittels Kork in ein 100 ccm fassendes Kochfläschchen eingepasst ist. Man verwendet etwa 0.4 g Substanz und 100 ccm der Chromatlösung. Nachdem man etwa 10 Minuten lang destillirt hat, entfernt man die Vorlage und bringt eine Probirröhre mit etwas Stärkelösung (beziehentlich Jodkaliumstärke für Brom) an deren Stelle. Tritt Bläuung ein, so muss die Destillation fortgesetzt werden. — Die mitgetheilten Beleganalysen zeigen günstige Ergebnisse.

Schertel.

Trennung des Nickels von Kobalt von Pietro Gucci (*Gazz. chim.* XVI, 1886, 207—209). Hat man in dem mit verdünnter Salzsäure ausgezogenen Schwefelammoniumniederschlage der Gruppe IV die Gegenwart von Kobalt durch die Boraxperle nachgewiesen, so lässt sich das Nickel in folgender Weise finden. Die Lösung der Sulfide in Königswasser wird zur Trockne gedampft, der Rückstand mit Salpeter bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt, mit warmem Wasser aufgenommen und die so erhaltenen Oxyde gewaschen. Man durchbohrt das Filter, spritzt in ein Reagensglas, decantirt den grössten Theil des Wassers und behandelt mit circa dem doppelten Volumen verdünnter Salpetersäure (spec. Gewicht 1.2) indem man eine Minute in siedendes Wasser taucht. Man kühlt ab, filtrirt; im Filtrat findet man das Nickel durch Alkalizusatz, während das Kobaltoxyd ungelöst zurückgeblieben ist.

Dennstedt.

Analyse von Silicaten in Verbindung mit Löthrohrbestimmungen von W. M. Hutchings (*Chem. News* 54, 173). Der Verfasser empfiehlt Silicate, welche durch Salzsäure nicht zersetzt werden, mit Ammoniumfluorid zu erhitzen und den Rückstand mit Natriumcarbonat zu schmelzen. Auf diese Weise wird die Kieselsäure entfernt und die in dem Mineral vorhandenen Basen werden in zwei Gruppen geschieden.

Freund.

Ueber die Trennung der Kieselsäure bei der Bestimmung des Mangans im Roheisen, und über die Bestimmung des Phosphors im Roheisen und Stahl von L. Maudeville Deane (*Chem. News* 54, 174). Der Verfasser weist auf einige Schwierigkeiten hin, welche sich bei der Analyse von Eisen darbieten, und beschreibt die Art und Weise, wie dieselben umgangen werden können.

Freund.

Ueber die Reich'sche Methode der Arsenbestimmung von Leroy W. Mc. Cay (*Analyst.* XI, 147).

Verfahren zur Analyse von Eisen und Stahl von Sprenger (*Berg- u. Hüttenm.-Ztg.* 1886, 44, 46). Detaillierte Besprechung der zu diesem Behuf vorgeschlagenen Methoden. VIII.

Ueber Raffination, Analyse und Eigenschaften des Kupfers von W. Stahl (*Berg- u. Hüttenm.-Ztg.* XLV, 413—417). Der Inhalt der Abhandlung wird am Schlusse derselben in folgenden Worten zusammengefasst: »Als Hauptresultate der Untersuchungen haben sich ergeben, dass das Steigen des Kupfers nicht allein durch schweflige Säure, sondern auch durch Polgase veranlasst werden kann, und arsen- und bleifreie Raffinaden letztere Gase schon absorbiren, ehe der Sauerstoffgehalt in der Zählperiode sich soweit (0.07 bis 0.05 pCt.) vermindert hat, als zur Erlangung eines höheren Zähigkeitsgrades erforderlich ist, welche Raffinaden wegen Porosität zur mechanischen Verarbeitung weniger geeignet sind, als dichtere, wenn auch ärmere Kupfer, dass entsprechende Mengen von Blei (etwa 0.25 pCt.), mehrere Zehntelprocent Arsen (etwa 0.4 pCt. und mehr) und bei fehlendem Blei- und Wismuthgehalt geringe Phosphormengen auf Dichtigkeit und Zähigkeit des Kupfers günstig einwirken.« Freund.

Bestimmung der Salpetersäure als Ammoniak von Reichardt (*Arch. Pharm.* (3) 24, 798—799). Die quantitative Bestimmung der Salpetersäure in Quell- und Brunnenwässern mittelst Indigotitration giebt unbefriedigende Resultate; richtige Resultate erhält man durch die Tiemann-Schulze'sche Methode mit der vom Verfasser angegebenen Modification und dann durch die Ueberführung der Nitrate, bezw. Nitrite in Ammoniak durch Einwirkung von Alkali, Zink und Eisen in weingeistiger Lösung. Um beim letzteren Verfahren den Uebelstand zu beseitigen, welcher der Bestimmung durch den Gehalt des angewendeten Aetzalkalis an Salpetersäure erwachsen kann, schmilzt man das betreffende Alkali unter Hinzufügen von etwas Zinkpulver so lange bis die Brucinprobe kein Nitrat mehr anzeigt. Jedenfalls ist eine vorbergehende Prüfung des Alkali auf Salpetersäure unbedingt nöthig. Proskauer.

Die allgemeinere Anwendbarkeit der Kjehdahl'sohen Stickstoffbestimmungsmethode von Carl Arnold (*Arch. Pharm.* (3) 24, 785—793). In Ergänzung seiner früheren Mittheilung (*diese Berichte* XIX, Ref. 368) hat Verfasser eine Reihe neuer Versuche mit dem Kjehdahl'schen Verfahren der Stickstoffbestimmung angestellt, welche zeigten, dass bei Gegenwart von Bensoësäure, Zucker, Quecksilber und Cuprisulfat (vergl. Asböt h *diese Berichte* XIX, Ref. 367) die in Rede stehende Methode auch für Nitrate, Nitro- und Cyan-

verbindungen anwendbar ist, sowie dass bei diesen Verbindungen, ferner bei Alkaloiden und allen bisher nach Kjeldahl bestimmbaren Verbindungen eine Oxydation mit Kaliumpermanganat nicht nöthig ist, wenn so lange gekocht wird, bis die Flüssigkeit in der Wärme blaugrün, beim Erkalten farblos geworden ist; was bei Gegenwart von Quecksilber und Kupfer verhältnissmässig rasch stattfindet. Dass eine genügende Oxydation stattgefunden hat, erkennt man daran, dass man der heissen Mischung einige Körnchen Kaliumpermanganat zusetzt; dieselben müssen genügen, die Flüssigkeit dauernd violett oder grün zu färben. Zur Ausführung der Methode wird empfohlen, die Kölbchen, in denen die Substanz mit Schwefelsäure zersetzt wird, mit einem bauchig aufgeblasenen Reagirglas zu bedecken, um einen Verlust durch Spritzen zu vermeiden. Um ein Ueberspritzen von Natronlauge in die Vorlage während des Destillirens zu verhüten, wird der Destillationskolben mit einem vom Verfasser angegebenen Kugelaufsatz¹⁾ versehen. Das anzuwendende Natronhydrat ist vorher auf einen Nitritgehalt zu prüfen. Zum Titriren des gebildeten Ammoniaks wird $\frac{1}{3}$ Normalsalzsäure oder Schwefelsäure, und $\frac{1}{3}$ Normalammoniak sowie Fluorescein als Indicator vorgeschlagen.

Proskauer.

Die optische Untersuchungsmethode für schwefelsaures Chinin von David Hooper (*Pharm. Journ. Trans.* 1886, 61). Das zu untersuchende Präparat wird in das Tartrat verwandelt und alsdann polarisirt. Mittels einer von Oudemans aufgestellten Formel lässt sich aus der beobachteten Molekularrotation der Gehalt an Chinin und Cinchonidin berechnen.

Freund.

Ueber das Verhalten des Morphins gegen Kaliumchromat von Franz Ditzler (*Arch. Pharm.* (3) 24, 701—705). Verfasser suchte durch einige Versuche die Frage zu lösen, ob sich ein Chromat des Morphins vielleicht zur quantitativen Bestimmung desselben eignen könnte, obwohl es sich voraussehen liess, dass das Morphin als sehr oxydirbarer Körper auch durch die gebundene Chromsäure angegriffen wurde. Diese letztere Befürchtung hat sich in der That bestätigt. Ein Verfahren für die Ausfällung des Morphins oder für die Herstellung des Morphinchromats konnte nicht aufgefunden werden. Das einzige positive Resultat war, dass vorzugsweise Morphin gefällt wird, wenn die Morphinlösung mit einem Ueberschusse einer Lösung von Kaliumchromat geschüttelt wird, Morphinchromat dagegen, wenn nur sehr kleine Mengen der Kaliumchromatlösung allmählich zu der Morphinlösung gegeben werden.

Proskauer.

¹⁾ Denselben Apparat, nur ohne Kühlschlange, hat bereits Koenig in seinem 1883 erschienenen Werke: »Die Menschlichen Nahrungsmittel etc.« (Bd. II, pag. 669) zur Destillation von Ammoniak angewoben. D. Ref.

Mittheilung zur Frage über die Unterscheidung von Natur- und Kunstbutter von C. Virchow (*Rep. anal. Chem.* 6, 489—495). Der Verfasser zieht aus seinen Untersuchungen folgende Schlüsse: 1. Eine frische Butter (Natur) kann durch spontane Veränderung im Laufe eines längeren Zeitraumes und unter geeigneten Bedingungen (besonders einer der Entwicklung niederer, die Zersetzung der Butter bewirkender Organismen günstigen Temperatur) einen beträchtlichen Verlust an sogenannten flüchtigen Fettsäuren erleiden und dadurch scheinbar den Charakter einer Kunst-(Misch-)butter erhalten. 2. Die Ranziditäts-(Säure-)bildung nimmt unter den gleichen Umständen, wenn auch nicht proportional dem Verlust an Fettsäuren zu. Freund.

Ueber eine spektroskopische Methode zum Nachweis des Blutfarbstoffes von Alois Maschek (*Pharm. Centralbl.* 27, 317 bis 320, 326—330, 340—343). Verfasser beschreibt ein »Spektroskop ohne Linsen«, mit dessen Hilfe man den Nachweis von Blutfarbstoff sicher führen kann. Der Apparat besteht aus zwei in einander verschiebbaren Messingröhren, deren äussere an dem freien Ende einen mit Hilfe einer Parallelogrammverschiebung stellbaren Spalt trägt nebst zwei Klammern zum Befestigen eines Objektträgers oder Glasröhrens. In dem inneren Rohre befindet sich an dem dem Beobachter zugekehrten Ende ein Prisma so gestellt, dass das Auge des Beobachters das Spektrum in der Verlängerung einer Geraden sieht, die senkrecht steht zu dem gleichfalls an demselben Ende angebrachten abgeschrägten Ansatz, der das Auge vor seitlich einfallendem Lichte schützen soll. Im innern Rohr ist noch ein Diaphragma vorhanden, um die die Untersuchung störenden Reflexe abzublenden. Ausserdem ist diesem Uebelstande durch Schwärzung der Innenfläche beider Röhren vorgebeugt. Die Aussenfläche des innern Rohres trägt eine Marke, welche, sobald sie den freien Rand des äusseren Rohres berührt, es sofort dem Encetropen ermöglicht, deutlich zu sehen. Verfasser beschreibt den Nachweis von blutigem Harn mittelst dieses Spectroskops, die Untersuchung von ganz kleinen Blutflecken, von Kohlenoxydhämoglobin, den Unterschied zwischen den Spectren des Oxyhämoglobins und des Carmins, den Nachweis von Fuchsin in Weinen und auf Zuckerwaaren, sowie einige andere Versuche, welche man mit dem beschriebenen Apparate anstellen kann. Proskauer.

Nachweis von Blutflecken bei Gegenwart von Eisenrost von E. Dannenberg (*Pharm. Centralh.* 27, 449—452). Man tröpfelt auf den verdächtigen Fleck, je nach seiner Grösse, 2—6 Tropfen einer starken Kalilauge, spült nach einstündiger Einwirkung den Schlamm in ein Porzellanschälchen und wäscht durch Dekantiren mehrmals aus, wobei man den hellrothen feinen Rostschlamm mit wegspülen kann, etwaige schwarzbraune körnige Substanz aber sorgfältig zurückzuhalten

sucht. Letztere wird mit Schwefelammon übergossen und dann gelinde erwärmt. Nach 10 Minuten verdünnt man mit Wasser, filtrirt, und erhält durch Behandlung des Filtrates nach dem Erdmann'schen Verfahren mit Essigsäurehydrat bei Anwesenheit von Blut bis dahin noch nicht beobachtete, gestreckte, rhombische Tafeln, braune mit einer farblosen hellen Parthie in der Gegend und gewöhnlich in der Richtung des kleinen Durchmessers des Rhombus. Sehr selten erscheint dieser Lichtstreif in der Richtung des grossen Durchmessers. Oft finden sich auch Rhomboide oder die Spitzen waren abgestumpft und andere Formen, die aber stets die helle Parthie in der Mitte zeigten. Verfasser schlägt für diese neuen Krystalle den Namen »Hämidin« vor.

Proskauer.

Zur quantitativen Trennung des Eiweisses von Peptonen von H. Weiske (*Landw. Vers.-Stat.* 88, 147—152). Unter Bezugnahme auf die Beobachtung von F. Szymanski (*diese Berichte* XIX, Ref. 257), dass in neutraler wässriger Lösung Pepton durch Kupferoxydhydrat nicht gefällt wird und daher mittelst dieses Reagens von Eiweiss quantitativ getrennt werden kann, theilt Verfasser auf Grund einiger Versuche mit, dass die Eiweissbestimmungen durch Kochen mit Metalloxydniederschlägen bei Gegenwart von Peptonen immer etw s zu hoch ausfallen müssen, weil Pepton mit niedergerissen wird, und zwar um so höher, je grösser der Niederschlag und die vorhandene Peptonmenge ist. Es genügt daher auch nicht, zu einer bestimmten Menge angewandter Substanz immer die gleiche Menge Metalloxydhydrat zuzusetzen. Zwar wird dann bei ungefähr gleichem Peptongehalt der Lösung voraussichtlich die Menge des mit niedergerissenen Peptons immer ungefähr die gleiche sein, aber je nachdem in der angewandten Substanz kleine oder grössere Mengen von Eiweiss neben Peptonen vorhanden sind, wird dieser Fehler mehr oder weniger für das Resultat der Eiweissbestimmung in's Gewicht fallen. Dasselbe gilt selbstverständlich auch für die Peptonbestimmung. (Auch der Peptonbestimmung im Filtrat durch Ausfällen mittelst Phosphorwolframsäure nach vorherigem Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure können bekanntlich dadurch erhebliche Schwierigkeiten erwachsen, dass gleichzeitig Körper vorhanden sind, welche wie z. B. Alkaloide, Ammoniumsalze, Sarkin, Xanthin ebenfalls durch Phosphorwolframsäure gefällt werden). Verwendet man dagegen statt Kupferoxydhydrat, Bleioxydhydrat, Ferriacetat oder dergleichen solche Metalllösungen, welche, wie das Bleiacetat, beim Kochen keinen Niederschlag geben, so wird zwar voraussichtlich kein Pepton gefällt, aber bei dem unvermeidlichen Ueberschuss des Eiweissfällungsmittels geht leicht etwas von dem Eiweiss in Lösung, so dass die Fällung desselben

keine absolut vollständige ist. — Inwieweit sich durch Modificirung der bereits vorhandenen Bestimmungsmethoden von Eiweiss und Pepton diese Uebelstände beseitigen lassen, soll durch weitere Versuche festgestellt werden.

Proskauer.

Ueber die Methoden, welche zur quantitativen Bestimmung der stickstoffhaltigen Pflanzenbestandtheile verwendbar sind von E. Schulze (*Landw. Vers.-Stat.* 33, 124—145). In einigen früheren Abhandlungen (*Landw. Vers.-Stat.* 26, 213; 27, 449) hat der Verfasser die Methoden beschrieben, deren man sich bedienen kann, um einige stickstoffhaltige Pflanzenbestandtheile quantitativ zu bestimmen und die Vertheilung des Gesamtstickstoffs auf die verschiedenen Stoffgruppen zu ermitteln. Die vorliegende Abhandlung bildet eine Ergänzung dieser früheren Publikationen, in welcher die daselbst besprochenen Methoden nach dem neuesten Standpunkte der Forschung kritisch beleuchtet werden. Die Arbeit gewährt einen Ueberblick über das gegenwärtige Wissen auf dem Gebiete der Pflanzenanalyse. Auch in dieser Abhandlung werden besonders diejenigen Bestimmungen besprochen, durch welche man über die Vertheilung des Gesamtstickstoffs auf Proteinstoffe, verdauliche Eiweisssubstanzen und nichtproteïnartige Stoffe und über den Procentgehalt der untersuchten Substanzen an den beiden zuerst genannten Stoffgruppen erhält; zugleich erörtert der Verfasser inwieweit man mit Hilfe der bis jetzt bekannten Methode im Stande ist, Amide, Xanthinkörper u. dergl. ihrer Quantität nach zu bestimmen.

Proskauer.

Ueber die Bestimmung des im Boden enthaltenen Ammoniakstickstoffes und über die Menge des assimilirbaren Stickstoffes im unbearbeiteten Boden von Anton Baumann (*Landw. Vers.-Stat.* 33, 247—303). Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zur Erkennung der Stickstoffernährung der Waldgewächse, indem sie die Quellen der Stickstoffnahrung im Boden aufsucht und deren Menge festzustellen versucht. Es wurden zunächst die drei zur Bestimmung des Ammoniaks im Boden empfohlenen Methoden (nach Schlösing, Boussingault und die azotometrische Methode nach Knop) einer vergleichenden Prüfung unterworfen, worauf der Gehalt des Ammoniaks in verschiedenen Bodenarten ermittelt wurde.

Proskauer.

Berichtigung:

Jahrg. XIX, No. 15. Ref., S. 680, Z. 2 v. u. lies: »Duvillier« statt »Dudillier«.

Bericht über Patente

von Arthur Lehmann.

Apparate. Olof Frederik Oeberg in Stockholm, Schweden Verfahren, Filterkörper aus plastisch poröser Kohle mit einem für Mikroorganismen undurchdringlichen Mantel aus Cement zu versehen. (D. P. 37349 vom 13. December 1885, Kl. 12.) Der Mantel wird aus einem Gemenge von Cement mit $33\frac{1}{3}$ bis 50 pCt. Kieselguhr, Kreide oder pulverisirter Thonwaare hergestellt. Die beiden Bestandtheile werden mit Wasser zu einer breiartigen Masse angerührt, mit welcher die Filterkörper umgeben werden. Nach einem Trocknen von 8 bis 10 Tagen ist der Cementmantel hinreichend hart geworden, um benutzt werden zu können.

Metalle. J. J. Hood in Middlesex. Chromate und Bichromate. (E. P. 3895 vom 26. März 1885.) Die löslichen Chromate und Bichromate werden durch doppelte Zersetzung, die auf Unterschieden in der Löslichkeit beruht, erhalten. Zur Herstellung von Natriumchromat wird eine Kaliumchromatlösung, welche man durch Auslaugen der Schmelze von Chromerz, Kalisalz und eventuell Kalk erhalten hat, mit soviel Natriumsulfat versetzt, als dem vorhandenen Kalium- und Calciumsalz entspricht, und concentrirt. Das sich abscheidende Kaliumsulfat wird herausgefischt und zur Zersetzung neuer Erzmengen verwendet. Für Bereitung von Natriumbichromat wird saures Natriumsulfat oder Sulfat und Schwefelsäure wie oben verwendet, oder man wandelt das Kaliumchromat in Bichromat um und kocht es mit Natriumsulfat. Am besten setzt man zu einer gesättigten Natriumchromatlösung die der halben Menge Natrium entsprechende Menge Schwefelsäure und lässt sie stehen, wobei sich das Natriumsulfat ausscheidet. Will man Ammoniumchromat und -bichromat bereiten, so mischt man heisse concentrirte Lösungen von Ammoniumsulfat und Kaliumchromat, wobei sich Kaliumsulfat ausscheidet. Die Lösung kann eingekocht werden, um Ammoniumbichromat zu geben, oder nur bis zur Sättigung verdampft werden, zwecks Herstellung von Chromat. Man kann das Erz hier zweckmässig mit Natriumsalz schmelzen, dann die aus der Schmelze gewonnene Lauge mit Ammoniumchlorid oder -sulfat kochen, wobei man zur Verhinderung einer Ammoniakentwicklung Salzsäure oder Schwefelsäure hinzusetzt, um das Natriumchromat in Bichromat überzuführen. Aus dem Ammoniumbichromat wird dann durch Zusatz

[61*]

von Ammoniak das Chromat erhalten. Magnesiumchromat wird analog bereitet, indem man Lösungen von Natriumchromat und Magnesiumchlorid oder -sulfat miteinander erhitzt. Calciumbichromat kann man in ähnlicher Weise aus Natriumbichromat und Chlorcalcium und Kaliumchromat aus dem Natriumchromat herstellen. Indem man letzteres direct aus dem Chromerz schmelzt, vermeidet man die bei Kalisalzen durch Verflüchtigung entstehenden Verluste.

Dr. Theodor Fleitmann in Iserlohn. Neuerung in dem Verfahren zum Schweissen von Eisen, Stahl, Kupfer und Legirungen des letzteren mit Nickel, Kobalt und Legirungen derselben. (D. P. 37176 vom 21. November 1885, Kl. 40; 5. Zusatz zum D. P. 7569¹⁾ vom 15. Decbr. 1878, 4. Zusatz siehe diese Berichte XVII, Ref. 511.) Nach dem ersten Zusatzpatent No. 13304²⁾ werden die zu schweisenden Metalle in ein schützendes dünnes Metallblech eingeschlossen. Um ein Zusammenschweissen dieses Umhüllungsbleches mit den aufzuschweisenden Metallen zu verhüten, hat es sich als zweckmässig erwiesen, dasselbe auf der Innenseite mit einer Schicht von Magnesia, Kalk oder Zinkoxyd zu bestreichen. Man kann alsdann das Umhüllungsblech nach der Schweissung leicht von dem geschweissten Packet abziehen.

Société anonyme le ferro-nickel in Paris. Verfahren zur Herstellung von Nickelstahl. (D. P. 37376 vom 6. December 1885, Kl. 18.) Dieser Stahl bedarf keiner Härtung, um ihn zum Gebrauch vorzubereiten, da er sich durch Schlag oder Druck selbst härtet. Er wird durch Schmelzen von 95 Theilen Weicheisen, 5 Theilen Nickel, 1 Theil Manganmetall, 0.05 Theilen Aluminium, 0.075 Theilen Wolfram und 0.5 Theilen Kaliumeisencyanür in einem Tiegel erhalten.

James Webster in Fern House (Solihull Lodge, Holly Wood bei Birmingham, England). Verfahren zur Herstellung eines Flussmittels für metallurgische Zwecke. (D. P. 37159 vom 12. November 1885, Kl. 18.) Abwässer, welche Chlorcalcium enthalten, werden mit so viel gelöschtem Kalk versetzt, dass eine mörtelartige Masse entsteht. Dieselbe wird bei 120—122° C getrocknet und von neuem in Abwässer gebracht, dann wiederum getrocknet, gemahlen und nochmals mit Abwässern gesättigt. Das nun getrocknete Material wird geschmolzen, in Blöcke gegossen und bildet dann ein gutes Flussmittel für metallurgische Operationen, z. B. beim Reinigen von Kupfer etc. Beim Feuen des Eisens verwendet man das Flussmittel mit einem Zusatz von 15—20 pCt. Braunstein und beim Puddeln

¹⁾ Diese Berichte XII, 2106.

²⁾ Diese Berichte XIV, 856.

mit 20 pCt. desselben, die man dem Flussmittel beim Schmelzen beimischt.

Metalloide. Hubert Peter Fasbender in Wien. Apparate zur Gewinnung reiner Kohlensäure aus Kalkofengasen. (D. P. 36702 vom 12. Mai 1885, Kl. 12.) Die Gase werden in einem Absorptionsapparat wiederholt mit Wasser oder einer Salzlösung, welche die Kohlensäure nicht chemisch bindet, in Berührung gebracht. Die Flüssigkeit passirt dann einen mit Sieben ausgesetzten Cylinder, in welchem sie durch niederen Druck und höhere Temperatur entgast wird. Man gewinnt so aus Coksofengasen mit 25 pCt. Kohlensäure ein Gas mit 93 bis 96 pCt. Kohlensäure und aus diesem Gase bei Wiederholung des Verfahrens eine fast chemisch reine Kohlensäure.

Adolf Fritschi in Paris. Verfahren und Apparat zur Gewinnung von reinem Kohlenoxyd. (D. P. 36710 vom 9. December 1885, Kl. 12.) Zur Absorption des Kohlenoxyds dient eine salzsaure Lösung von Kupferchlorür. Diese Lösung absorbiert am meisten Kohlenoxyd bei 50° C. und giebt beim Erhitzen oder Abkühlen, am vollkommensten aber bei einer Verminderung des Druckes das Kohlenoxyd ab. Der Apparat besteht aus einem Kasten, in welchem die Lösung mit dem Gase imprägnirt wird, und aus einer sich an diesen Kasten anschliessenden Barometeröhre, in welcher die Lösung hochgesaugt wird, so dass sie oben das Gas abgeben und entgast wieder in den Kasten zurückgedrückt werden kann. Das Gas wird zur Entfernung mitgerissener Salzsäure mit Wasser oder Lauge gewaschen.

Alkalische Erden. Dr. G. Borsche und F. Brünjes in Leopoldshall-Stassfurt. Darstellung von Kalium-Magnesiumcarbonat. (D. P. 37060 vom 5. Juli 1885, Kl. 75.) Durch Einleiten von Kohlensäure und Ammoniak oder kohlen-saurem Ammoniak in die Lösung eines Magnesiumsalzes oder in eine Suspension von Magnesia oder kohlen-saurer Magnesia scheidet sich alle Magnesia als Ammonium-Magnesiumcarbonat aus. Wird dieses Salz mit der äquivalenten Menge von Chlorkalium oder schwefelsaurem Kalium gemischt, mit so viel Wasser versetzt, um diese Salze in Lösung zu bringen, und werden in das Gemenge Kohlensäure und Ammoniak eingeleitet, so scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle des triklinischen Systemes von Kalium-Magnesiumcarbonat, $MgCO_3 + HKCO_3 + 4H_2O$, ab. Dieselben werden durch Digeriren mit Wasser zerlegt, wobei Kaliumcarbonat in Lösung geht und Magnesiumcarbonat zurückbleibt. Statt des Ammonium-Magnesiumcarbonats kann auch das Ammonium-Zinkcarbonat zur Umwandlung von Chlorkalium oder schwefelsaurem Kalium benutzt werden. — Man kann auch die beiden Operationen

vereinigen, indem man nicht erst das Ammonium-Magnesiumcarbonat abscheidet, sondern nach einiger Zeit Chlorkalium hinzufügt und wiederum Kohlensäure einleitet. Man erhält dann ebenfalls Kalium-Magnesiumcarbonat.

Salzbergwerk Neustassfurt in Löderburg bei Stassfurt. Apparate zur Darstellung von Magnesia aus Chlormagnesium. (D. P. 36673 vom 25. September 1885, Kl. 75.) Das Chlormagnesium wird durch Feuergase unter Einwirkung von Wasserdampf bei continuirlichem Betriebe in besonders construirten Oefen unter Salzsäureentwicklung in Magnesia umgewandelt. Die hierzu erforderlichen Apparate bestehen aus Flammöfen mit geneigter Sohle und aus einer Combination von Flamm- und Schachtofen. So wird z. B. die möglichst concentrirte heisse Chlormagnesiumlösung zunächst in dem horizontalen oder wenig geneigten Theil des Flammofens bis zur Bildung einer breiartigen Masse, bestehend aus Magnesiumoxychlorid, durch die abziehenden Feuergase eingeengt. Die breiartige Masse wird dann in einem sich anschliessenden stark geneigten Theil des Flammofens weiter calcinirt und nach und nach in den Schachtofen gebracht, wo sie durch innige Berührung mit der Flamme vollständig in Magnesia übergeht. An dem unteren Theil des Schachtofens befindet sich die Feuerung, deren Gase, eventuell gemengt mit Wasserdampf, den Schacht- und Flammofen durchziehen.

Hippolyte Leplay in Paris. Neuerung an dem durch Patent No. 28757 geschützten Apparat zur Ueberführung von Baryum- oder Strontiumcarbonat in Baryum- oder Strontiumhydroxyd. (D. P. 36716 vom 13. Januar 1886, Kl. 75; 2. Zusatz zu D. P. 28757 vom 13. October 1883.)¹⁾ Das Carbonat wird direct mit Feuergasen und erhitztem Wasserdampf behandelt. Die theilweise zersetzte Masse schmilzt und fliesst in dünnem Strahle in einen zwischen dem Zersetzungsraum und der Feuerung liegenden Heerd, wobei sie in innige Berührung mit den über den Heerd streichenden Heizgasen und dem überhitztem Wasserdampf kommt und das Carbonat vollständig zersetzt wird.

Dünger, Phosphate. Emil Hänisch und Max Schröder in Neumühl-Hamborn a. Rhein. Verfahren zur Extraction von phosphorsaurem Kalk aus Phosphaten. (D. P. 37209 vom 13. Mai 1885, Kl. 16.) Tricalciumphosphat wird in der Kälte von Schwefligsäure gelöst und fällt in der Siedehitze unter Entwicklung der Schwefligsäure wieder aus. Man bedient sich dieser Eigenschaft, um die in Schwefligsäure unlöslichen Bestandtheile der Rohphosphate

¹⁾ Diese Berichte XVII, Ref. S. 514, 621.

vom Tricalciumphosphat zu trennen. Enthalten aber die Phosphate kohlen-sauren Kalk oder freien Kalk, so gehen dieselben mit dem Calciumphosphat in Lösung und werden beim Kochen als Sulfite mit ausgefällt. Um dies zu verhindern, werden kohlen-sauer Kalk und freier Kalk vor der Behandlung mit Schweflig-säure an Schwefel-säure gebunden und dadurch in Schweflig-säure unlöslich gemacht. Bei Thomasschlacke empfiehlt es sich, das mit Schwefel-säure behandelte Pulver zu Ziegeln zu formen, in einem Calcini-rofen zur Rothgluth zu erhitzen, die so erhaltenen porösen Massen zu zerkleinern und dann mit Schweflig-säure systematisch auszulaugen.

Freiherr M. von Maltzan in Doberan, Mecklenburg. Verfahren zur Darstellung von Magnesiumphosphaten mittelst Schweflig-säure unter zweimaliger Benutzung derselben. (D. P. 37333 vom 19. Januar 1886, Kl. 16.) Die Lösung von Kalk-phosphat in Schweflig-säure wird mit Magnesiumsulfat versetzt. Die von dem sich ausscheidenden Gyps abfiltrirte Lösung wird mit Magnesium-oxyd, -hydroxid oder -carbonat versetzt, wodurch Magnesiumphosphat ausgefällt wird. Die überstehende Lösung von Magnesiumsulfat wird durch oxydirende Mittel (Luft etc.) wieder in Sulfat übergeführt, welches zur Abscheidung des Kalkes einer neuen Menge mit Schweflig-säure in Lösung gebrachter Kalkphosphate dient.

Abfälle. Hermann Wagener und Alexander Müller in Berlin. Apparate zur Gewinnung der Fett- und Faserstoffe, sowie des fertig gebildeten Ammoniaks aus Spüljauche, Canalisations- und ähnlichen Abwässern. (D. P. 36714 vom 28. December 1884, Kl. 75.) Die Apparate dienen für das bereits S. 421 beschriebene Verfahren, bei welchem noch nachzutragen ist, dass die filtrirte Spüljauche, bevor aus ihr das Ammoniak abdestillirt wird, mit Thonerde und Kalk gefällt und von dem so entstehenden Schlamm getrennt wird. Das Patent bezieht sich auf die Anordnung eines Klärbassins, eines mit Sandfang versehenen Schlammapparates, einer Einrichtung zum Abseichen der Faserstoffe und des schon S. 421 beschriebenen Ammoniakabsorptionsapparates.

Organische Verbindungen (diverse). Ludwig Landsberg in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung von *m*-Chlor-*p*-nitrobenzaldehyd und von *m*-Methoxy-*p*-nitrobenzaldehyd aus dem letzteren zum Zwecke der Darstellung von Vanillin. (D. P. 37075 vom 31. März 1886, Kl. 53.) *m*-Chlor-*p*-nitrotoluol wird in das Chlornitrobenzylchlorid oder -bromid übergeführt; diese geben beim Kochen mit einer Lösung von Bleinitrat oder Kupfernitraten den *m*-Chlor-*p*-nitrobenzaldehyd, (weisse glänzende Nadeln, F. 78–79°) welcher durch Erwärmen mit Alkalimethylat oder Alkali-hydroxyden

in methylalkoholischer Lösung Methoxynitrobenzaldehyd giebt. Durch ätzende oder kohlensaure Alkalien in wässriger Lösung wird aus dem Chlornitrobenzaldehyd der Oxynitrobenzaldehyd gebildet, der durch Methyliren ebenfalls in *m*-Methoxy-*p*-nitrobenzaldehyd übergeht. Dieser krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadelchen, die bei 62° C. schmelzen. Er liefert durch Erhitzen mit essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrit die bei 218° C. schmelzende *m*-Methoxy-*p*-nitrozimmtsäure und lässt sich in bekannter Weise zur Herstellung von Vanillin verwenden. Es empfehlen sich folgende Verfahren. Das *m*-Chlor-*p*-nitrotoluol wird mit einem Molekül Brom unter Druck auf 120–140° erhitzt, solange, bis alles Brom verbraucht ist. Das entstandene Chlornitrobenzylbromid wird mit Wasser gewaschen und dann mit einer Lösung von Bleinitrat ungefähr zwei Tage lang gekocht. Der gebildete Chlornitrobenzaldehyd wird von der Bleilösung und ausgeschiedenen Bleisalzen getrennt und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Petroleumäther gereinigt werden. Zu einer Lösung desselben in Methylalkohol wird ein Molekül Natriummethylat oder ein Molekül ebenfalls in Methylalkohol gelöstes Kalium- oder Natriumhydroxyd hinzugefügt. Die Mischung wird so lange zum Sieden erhitzt, bis die alkalische Reaction verschwunden ist. Die Lösung enthält dann den *m*-Methoxy-*p*-nitrobenzaldehyd, der durch Abdestilliren des Methylalkohols gewonnen wird. — Man kann auch den *m*-Chlor-*p*-nitrobenzaldehyd mit wässriger Alkalicarbonatlösung auf 130–150° erhitzen oder mit einer wässrigen Lösung von zwei Molekül Alkalihydroxyd einige Zeit kochen. Es entsteht der Oxynitrobenzaldehyd, der in bekannter Weise methylirt wird.

Thadée Gladysz in Marseille. Verfahren zur Darstellung von Calcium- bzw. Kaliumtartrat (D. P. 37351 vom 20. Januar 1886, Kl. 12.) Die trockenen weinsäurehaltigen Substanzen (Weinhefe u. dgl.) werden mit dem 6–10 fachen Gewicht Mutterlauge aus der vorhergegangenen Operation gemischt. Der Brei wird in der Kälte mit Schwefligsäure behandelt, bis alle Basen in Bisulfite umgewandelt sind. Die vom Ungelösten getrennte Flüssigkeit wird bis auf 100° C. erwärmt, wobei sich unter Schwefligsäureentwicklung weinsaures Calcium abscheidet. Wenn man dann die kochende Flüssigkeit von dem Niederschlag des weinsauren Calciums abzieht, so scheidet sich aus ihr beim Erkalten saures weinsaures Kalium ab. Die Mutterlauge wird zur Auflösung neuer Mengen von Hefe benutzt. Das saure weinsaure Kalium kann man in weinsaures Calcium umwandeln, indem man die Lösung desselben in kochendem Wasser mit einer Lösung von schwefligsaurem Calcium in Schwefligsäure versetzt, wobei sich weinsaures Calcium abscheidet und Kali in Lösung geht. Oder man neutralisirt die Lösung des sauren weinsauren Kaliums

mit Kalk, wobei sich unlösliches weinsaures Calcium und neutrales weinsaures Kalium bildet. Die Mutterlauge wird mit Schwefligsäure behandelt; es scheidet sich saures weinsaures Kalium ab, während schwefligsaures Kalium in Lösung geht. Das saure weinsaure Kalium wird wieder mit Kalk behandelt und so aufgearbeitet. — Das schwefligsaure Kalium wird mit Aetzkalk in Kaliumhydroxyd übergeführt.

Bleicherei. W. Mather, Salford, Lancashire. Bleichen. (E. P. 3748 vom 23. März 1885.) Baumwollenes Garn oder Gewebe, welche noch so graubraun wie nach dem Spinnen und gewaschen oder ungewaschen sind, wird in eine kochende Lösung von Natriumhydroxyd getaucht, dann auf Lattengerüsten aufgehängt und mit diesen in Kessel geschoben, wie solche in E. P. 1912/1885 beschrieben sind. Das Material wird in diesen Kesseln 1—5 Stunden gedämpft und dabei gelegentlich mit Sodalösung besprengt. Die aus dem Kessel herausgenommenen Waaren werden eventuell mit Säure behandelt, dann in Chlorflüssigkeit gebracht, gewaschen, wieder mit Säure behandelt, gewaschen und getrocknet.

Zucker. Alfred Seyberlich in Riga und Alexander Trapedach in Mitau (Kurland). Verfahren zur Herstellung von krystallisiertem wasserfreien Traubenzucker mittelst Salpetersäure. (D. P. 37236 vom 7. März 1885, Kl. 89.) Die Verzuckerung der Stärke erfolgt unter ausschliesslicher Anwendung von verdünnter Salpetersäure ($\frac{1}{2}$ pCt. der lufttrockenen Stärke). Man kocht das Gemisch und neutralisirt nach beendeter Verzuckerung den Dünnsaft mit Kreide. Zu dem Product setzt man kohlen-saures Natron im Ueberschuss und dampft im Vacuum ein. Aus der alkalischen Lösung scheidet sich dann der Traubenzucker in grösseren Krystallen aus, die sich durch Centrifugiren vollständig von dem Syrup trennen lassen. Nachdem man die Krystalle vom Syrup trennt, den Syrup nochmals eingedampft und von der zweiten Krystallisation geschieden hat, wird er mit Schwefelsäure versetzt und nach dem Abpressen vom Gyps wieder bei der Verzuckerung benutzt, so dass die Salpetersäure stets von neuem verwendet wird und man nur den Verlust zu ersetzen braucht. — Die grossen Krystalle enthalten 96—98 pCt. Zucker.

Konrad Trobach in Berlin. Verfahren und Apparat zur Entwässerung von Rübenschnitzeln, Rübenpresslingen, Rübenreibern und anderen zuckerhaltigen Rohmaterialien durch Alkoholdampf oder Methylalkoholdampf. (D. P. 36832 vom 31. Januar 1884, Kl. 89.) Die Schnitzel werden zuerst entwässert, indem man den Dampf von hochprocentigem Alkohol durch sie hindurchleitet. Dann werden sie mit heissem Alkohol extrahirt, wobei eine Lösung von fast reinem Zucker resultirt, welche man

zur Neutralisation ein Kalkfilter passiren lässt. Aus der Lösung destillirt man dann zur Gewinnung des Zuckers den Alkohol ab. Der in den Schnitzeln verbliebene Alkohol wird durch Dampf ausgetrieben.

Société anonyme de raffinage spécial des mélasses in Paris. Verfahren zur Reinigung von Syrupen und Melassen durch deren Zurückführung in die Saftextraction. (D. P. 37201 vom 24. November 1885, Kl. 89.) Die Syrtupe oder Melassen werden mit abfallenden Nachsäften verdünnt und durch Salzsäure oder Salpetersäure neutralisirt; dann setzt man etwas Kalk hinzu. Die Lösungen werden hierauf den Schnitzeln im mittleren Theil der Diffusionsbatterie oder bei Macerationsarbeit dem Rübenbrei zugemischt. Die Salze des verdünnten Syrups sollen hierbei die Eiweisskörper der Schnitzel coaguliren und durch osmotische Wirkung zum Theil in die Schnitzel übergehen, während dafür Zucker in den verdünnten Syrup übertritt. Man kann so einen beträchtlichen Theil der Nachproducte in den Process wieder einführen, ohne den Reinheitsquotienten des Rübensaftes zu ändern.

Nahrungsmittel. W. Wüstenberg in Burow bei Clempenow, Vorpommern. Verfahren, den durch Ausschleudern gewonnenen Rahm zum Zweck der Herstellung haltbarer Butter durch Evacuirung von Luft zu befreien. (D. P. 37100 vom 4. Februar 1886, Kl. 53.) Der durch Centrifugiren gewonnene Rahm ist so innig mit Luft gemengt, dass die daraus bereite Butter schaumig ist und schon nach kurzer Zeit verdirbt. Um eine dichtere und haltbarere Butter aus solchem Rahm zu bereiten, wird derselbe von der Luft befreit, indem man ihn gleich nach dem Ausschleudern in ein Vacuum bringt.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Untersuchungen über die Löslichkeit fester Körper und die den Vorgang der Lösung begleitenden Volum- und Energieänderungen von Ferd. Braun (*Sitzungsber. math. phys. Kl. K. bayr. Akad. der Wissenschaften zu München* 1886, 192). Der Verfasser entwickelt thermodynamische Beziehungen zwischen der Löslichkeit fester Körper, der Zusammendrückbarkeit, der Volumänderung beim Lösen und der Lösungswärme, und stellt Beobachtungen an, um die Anwendung und Prüfung dieser Beziehungen zu ermöglichen. In Uebereinstimmung mit den theoretischen Resultaten findet er, dass durch Druckerhöhung die Löslichkeit des Alauns, des Glaubersalzes und des Kochsalzes zunimmt, diejenige des Chlorammoniums dagegen kleiner wird. — Ferner ergibt sich, dass das Wasser durch die darin aufgelösten Salze starrer geworden ist, gleichgültig, ob beim Lösen Contraction oder Dilatation stattgefunden hat. — Bei grösseren Druckkräften muss die Auflösung immer von Volumzunahme begleitet sein. — Mit wachsender Temperatur nehmen wahrscheinlich die Volumänderungen beim Lösen ab und convergiren gegen Null. Die sich mischenden Stoffe nähern sich in ihrem Verhalten den Gasen. Diese Sätze bedürfen indessen noch weiterer Prüfung an umfassenderem Beobachtungsmaterial. — Endlich fragt sich der Verfasser, ob die Zunahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur auf einer Aenderung der Molecularkräfte oder auf einem specifischen Einfluss der Wärme beruht, und er kommt zu dem Schluss, dass bei allen Salzen, welche sich unter Contraction lösen, der Einfluss der Wärme den Einfluss der Molecularkräfte überwiegen muss.

Hörstmann.

Ueber die Neutralisationswärme einbasischer, homologer und isomerer Säuren von H. Gal und E. Werner (*Compt. rend.* 103, 806). Die Verfasser haben die Lösungswärme und Neutralisationswärme einiger Säuren bestimmt. Die Resultate sind folgende:

Berichte d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XI A.

[62]

	Lösungswärme	Neutralisationswärme
Isobuttersäure	0.99 Cal.	13.99 Cal.
Isopropyleessigsäure	1.10 »	14.43 »
Trimethyleessigsäure	— »	13.67 »
Normalcapronsäure	— »	14.69 »
Isobutyleessigsäure	— »	14.51 »
Sorbinsäure	— »	12.94 »

Die angegebenen Lösungswärmen sind Mittelwerthe einer directen und einer indirecten Bestimmung. Die Neutralisationswärmen beziehen sich bei den drei erstgenannten Säuren auf verdünnte Lösungen, bei den letzten beiden auf die flüssigen Säuren.

Horstmann.

Thermische Untersuchungen über die Reactionen zwischen Ammoniak und Magnesiumsalzen von Berthelot (*Compt. rend.* 103, 844). Verfasser sucht die reciproken Reactionen zwischen Ammoniak- und Magnesiumsalzen durch calorimetrische Beobachtungen aufzuklären. Er kommt zu dem Resultat, dass durch Vereinigung des Ammoniaks mit der Magnesia ein zusammengesetztes Alkali entstehe, dessen chemische Energie grösser sei als diejenige des Magnesiumhydroxyds.

Horstmann.

Bestimmung der Neutralisationswärme der Malonsäure, der Tartronsäure und der Aepfelsäure. Bemerkungen über die Neutralisationswärmen der homologen Säuren der Oxalsäurereihe und der entsprechenden Oxysäuren von H. Gal und E. Werner (*Compt. rend.* 103, 871). Die gemessenen Wärmewerthe sind folgende:

	Neutralisationswärme		Lösungswärme
	Erstes NaOH	Zweites NaOH	
Malonsäure	13.34 Cal.	13.78 Cal.	—4.57 Cal.
Tartronsäure	13.71 »	11.86 »	—4.33 »
Aepfelsäure	12.73 »	12.19 »	—3.15 »

Aus einer Vergleichung dieser Zahlen mit anderen schon bekannten Daten schliesst der Verfasser, dass die Neutralisationswärme der homologen zweibasischen Säuren der Oxalsäurereihe mit steigendem Moleculargewicht abnimmt, und dass dieselbe auch durch den Eintritt von Hydroxyl an Stelle von Wasserstoff vermindert wird. Die letztere Bemerkung scheint auch für fette und aromatische Säuren zu gelten.

Horstmann.

Ueber die Substitution durch Brom in der aromatischen Reihe von E. Werner (*Bull. soc. chim.* XLVI, 275—284. Siehe diese Berichte XVIII, Ref. 246). Die Neigung des Broms im Benzolkerne den Wasserstoff in der Stellung (2.4.6) zu substituieren, ist durch die Reaction von 3 Br₂ auf Resorcin, Orcin, Phloroglucin bekannt. In gleicher Weise verläuft die Substitution im Metakresol. Das Tribrommetakresol krystallisirt in farblosen bei 81—82° schmelzen-

den Nadeln. Mit sehr grossem Ueberschuss von Brom entsteht $C_6HBr_3 \cdot OBr \cdot CH_3$. — Metoxybenzoësäure giebt mit 3 Br_2 in wässriger Lösung die in Wasser lösliche Tribrommetoxybenzoësäure vom Schmelzpunkte 146—147°. Verfasser hat die Neutralisationswärme der Metoxybenzoësäure und des Bromsubstitutionsproductes für beide vertretbare Wasserstoffatome bestimmt, und gefunden

	Phenol	Metoxybenzoë- säure	Tribrommetoxy- benzoësäure
Wasserstoff der Säure		+ 12.987 cal.	+ 15.131 cal.
des Hydroxyls . . .	+ 7.660 cal.	+ 8.363 »	+ 12.778 »

In der Ortho- und in der Parareihe sind nur 2 Atome Wasserstoff leicht zu substituieren: *o*-Oxybenzoylaldehyd giebt mit 2 Br_2 in wässriger Lösung gelbe Nadeln von $C_7H_4Br_2O_2$ die bei 81° schmelzen. Mit Ueberschuss an Brom trat Zersetzung ein und Tribromphenolbrom wurde unter den Producten gefunden. *p*-Oxybenzoylaldehyd giebt unter gleichen Umständen schuppige Krystalle vom Schmelzpunkte 181°, beziehungsweise Tribromphenolbrom. — *p*-Kresol in wässriger Lösung absorbiert 2 Br_2 begierig unter Bildung von $C_7H_5Br_2 \cdot OH$. Schmelzpunkt 48° mit überschüssigem Brom $C_7H_5Br_2 \cdot OBr$ zuletzt Tribromphenolbrom. — *o*-Kresol liefert das bei 56—57° schmelzende $C_7H_5Br_2 \cdot OH$, welches mit Wasserdämpfen übergeht und mit überschüssigem Brom gleichfalls Tribromphenol. Die Beständigkeit der Verbindungen der Metareihe gegenüber Brom giebt ein Mittel zur Hand, dieselben von den isomeren Ortho- und Paraverbindungen zu unterscheiden. — Verfasser hat auch die Wärmeeffecte dieser Substitutionen gemessen. Für die Einwirkung von 3 Br_2 in wässriger Lösung auf gelöstes Phenol wurden gefunden + 68.492 cal.; für Anilin unter gleichen Bedingungen + 74.833 cal.; ferner für Metoxybenzoësäure + 60.805 cal.; Metakresol + 64.424 cal.; Resorcin + 64.504 cal.; Orcin + 61.888 cal.; Phloroglucin + 61.817 cal. — Bei Einwirkung von 2 Br_2 auf Paramonobromphenol ergab sich als Wärmewerth der Substitution + 45.944 cal.; unter gleichen Umständen bei *o*-Oxybenzoylaldehyd + 46.899; Orthokresol + 46.864; *p*-Oxybenzoylaldehyd + 46.799. In der folgenden Zusammenstellung giebt die erste Columne diejenigen Wärmewerthe der Substitutionen durch Brom, welche sich aus den obigen Bestimmungen unter der Voraussetzung berechnen, dass die Substitution bei Abwesenheit von Wasser vor sich gehe. Brom und Bromwasserstoff werden als gasförmig angenommen; die gleiche Voraussetzung gilt für die zweite Columne; die Zahlen derselben stellen den Wärmewerth der einfachen Substitution des Wasserstoffs durch Brom dar mit Ausschluss der Wärmewirkung durch Bildung von Bromwasserstoff.

	cal.	cal.
Phenol (fest) + Br ₂	+ 12.5	— 1.1
„ + 2 Br ₂	+ 20.9	— 6.1
Orthokresol (f.) + 2 Br ₂	+ 20.3	— 6.7
<i>o</i> -Oxybenzoylaldehyd (flüssig) + 2 Br ₂	+ 21.7	— 5.3
<i>p</i> -Monobromphenol (f.) + 2 Br ₂	+ 18.8	— 9.1
<i>p</i> -Oxybenzoylaldehyd (f.) + 2 Br ₂	+ 17.4	— 9.6
Metoxybenzoesäure (f.) + 3 Br ₂	+ 19.4	— 21.1
Metakresol (fl.) + 3 Br ₂	+ 29.0	— 11.1
Resorcin (f.) + 3 Br ₂	+ 26.2	— 14.1
Orcin (f.) + 3 Br ₂	+ 24.4	— 16.1
Phloroglucin (f.) + 3 Br ₂	+ 25.1	— 15.1
Phenol (f.) + 3 Br ₂	+ 31.3	— 9.2
Anilin (fl.) + 3 Br ₂	+ 39.6	— 0.9

Man sieht, dass die Bildung dieser Bromsubstitutionsproducte auf Kosten derjenigen Energie geschieht, welche durch die Bildung von Bromwasserstoffsäure hervorgerufen wird. — Ortho- und Paroxybenzoesäure werden durch 3 Br₂ in dasselbe Tribromphenol umgewandelt. Die Differenz der Wärmeeffecte dieser Reactionen stellt den Wärmeeffect der Umwandlung der einen dieser Säuren in die isomere andere dar; derselbe beträgt für die Umwandlung der Orthosäure in die Parasäure + 1.2 cal.

Schertel.

Ueber die Reactionsfähigkeit der Halogenderivate des Schwefels von W. Spring und Ad. Lecrenier (*Bull. soc. chim.* XLV, 867—873). Spring hat früher gezeigt, dass die Verbindungen des Chlors mit Schwefel auf schwefligsaures Kalium in folgender Weise einwirken: 1. $\text{S Cl}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_3 = 2\text{K Cl} + \text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$; 2. $\text{S}_2\text{Cl}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_3 = 2\text{K Cl} + \text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$. Wären Chlor und Schwefel nicht in chemischer Verbindung, so geschähe die Einwirkung nach dem Schema: $\text{S} + \text{Cl}_2 + 3\text{K}_2\text{SO}_3 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{K Cl} + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{S O}_2$. Unter den Verbindungen des Jod mit Schwefel ist keine, welche die Eigenschaften einer Verbindung nach constanten Verhältnissen besitzt (H. Rose, *Pogg. Ann.* 27, 115) und dieselben werden daher vielfach als Lösungen einer bestimmten chemischen Verbindung von Jod und Schwefel in überschüssigem Jod oder Schwefel angesehen. Nach Analogie des Verhaltens des Chlor gegen Kaliumsulfid wird das nicht chemisch gebundene Jod ebenfalls Kaliumsulfat erzeugen und aus der Menge des gebildeten Kaliumsulfates lässt sich das Verhältniss der Anzahl der chemisch gebundenen Elemente zur Zahl der im freien Zustand befindlichen Halogene berechnen. Die Untersuchung wurde auf die Schwefelverbindungen des Chlor und Brom ausgedehnt. Es enthielten

Elemente im freien Zustande		Elemente im freien Zustande		Elemente im freien Zustande	
$S_2 Cl_2$	6.82 pCt.	$S_2 Br_2$	27.11 pCt.	$S_2 J_2$	90.12 pCt.
$S_3 Cl_4$	8.45 „	$S_3 Br_4$	29.06 „	$S_3 J_4$	88.89 „
$S Cl_7$	9.45 „	$S Br_7$	38.40 „	$S J_7$	89.97 „

Für die Verbindungen des Schwefels mit Chlor und Brom ergibt sich, dass die Menge der freien Halogene zunimmt, je mehr die Zusammensetzung sich von den Verbindungen $S_2 Cl_2$ und $S_2 Br_2$ entfernt. — Da man weiss, dass die Zersetzung des Jodschwefels um so vollständiger stattfindet, je mehr sich die Tension des Jodes durch Verdampfung vermindert, so muss die Zusammensetzung desselben durch die Gesetze der Dissociation bedingt sein, wie z. B. die des Chlor-silberammoniaks.

Schertel.

Ueber die spezifische Wärme der Blei-Zinnlegirungen von W. Spring (*Bull. soc. chim.* XLVI, 255—261). Um aus dem thermischen Verhalten der Zinnbleilegirungen Aufschlüsse über die Constitution der Legirungen zu erhalten, wurden von elf nach atomistischen Verhältnissen zusammengesetzten Legirungen die spezifischen Wärmen zwischen 100° — 360° in Temperaturintervallen von je 20° bestimmt, ebenso auch die spezifischen Wärmen des Bleies und Zinns in höheren Temperaturen. Für die mittlere spezifische Wärme des Bleies zwischen 16° und $292^{\circ},2$ ergab sich der Ausdruck $C_{Pb} = 0.02761 + 0.00002086t + 0.00000001746t^2$, für die des Zinnes $C_{Sn} = 0.05032 + 0.00003646t + 0.00000006343t^2$. Die latente Schmelzwärme der beiden Metalle wurde gefunden für Blei = 5.320; für Zinn = 14.651. Die spezifische Wärme des geschmolzenen Bleies ist = 0.04096, des Zinnes = 0.0637. — Die Wärmecapazität der untersuchten Legirungen ($Pb Sn$, $Pb_2 Sn$ $Pb_6 Sn$ und $PbSn_2$ $PbSn_6$) wurde beträchtlich grösser gefunden als die Wärmemenge, welche unter der Voraussetzung, dass die beiden Metalle nicht legirt seien, aber mit Einschluss der latenten Schmelzwärme durch Rechnung gefunden wird (für $PbSn$ wurde bei 360° gefunden 2530 cal., während aus der Rechnung sich 2129 ergeben). Die spezifische Wärme der geschmolzenen Legirungen ist gleich der mittleren spezifischen Wärme ihrer Bestandtheile; dieselben verhalten sich also im flüssigen Zustande wie mechanische Gemenge, was nach Regnault auch bei hinreichend niedrigen Temperaturen wieder eintritt. — Die Discussion, welche der Verfasser an die Mittheilung der Versuchsergebnisse anschliesst, können im Auszuge nicht Platz finden.

Schertel.

Verbindungen des Wassers mit den Salzen von E. J. Marmené (*Bull. soc. chim.* XLVI, 261). Nach Versuchen des Verfassers enthalten die Kalialaune nicht 24 Atome Wasser, sondern 28.73.

Die wasserfreien Alaune verbinden sich mit gleichem Gewichte Wassers, wie es die »Théorie générale« des Verfassers verlangt. Schertel.

Ueber das sogenannte Silberchlorür von Spencer B. Newbury (*Americ. chem. Journ.* 8, 196—200). Folgende Reactionen, bei welchen Halblebersilber entstehen soll: 1) Einleiten von Chlorgas in eine ammoniakalische Chlorsilberlösung, 2) Einwirken von Eisenchlorid oder Kupferchlorid auf metallisches Silber, 3) Behandeln des Silberoxyduls und seiner Salze mit Chlorwasserstoffsäure, wurden versucht, aber mit durchaus negativem Erfolge. Auch Wöhler's Verfahren der Darstellung von citronensaurem Silberoxydul (*Ann. Chem. Pharm.* 30, 3) scheint keine Verbindung von constanter Zusammensetzung, wahrscheinlich nur ein Gemenge von unverändertem Citrat und feinertheiltem metallischem Silber zu liefern (*s. diese Berichte* XVIII, 318 Ref.). Schertel.

Verbindungen der Alkalinitrate und des Silbernitrate; Bemerkungen zur Classification der Alkalinitrate von Alfred Ditte (*Ann. chim. Phys.* (6) VIII, 418). I. Wird eine Mischung von Kalisalpeter und Silbernitrat, in welcher der erstere vorwaltet, bei gewöhnlicher Temperatur zur Krystallisation gebracht, so scheidet sich zuerst Kaliumnitrat in den bekannten Formen aus. Sobald aber die Mutterlauge etwa drei Moleküle des Silbersalzes auf ein Molekül des Kalisalpeters enthält, ändert sich der Habitus der Krystalle. Dieselben sind noch vom orthorhombischen Prisma des Kalisalpeters abzuleiten, bieten aber häufig den Anschein dicker Tafeln wegen der überwiegenden Ausbildung der beiden Parallellflächen. Sie bestehen aus einer Verbindung von Silbernitrat und Kaliumnitrat $\text{AgNO}_3 + \text{KNO}_3$. Wasser löst aus denselben das salpetersaure Silber. II. Salpetersaures Rubidium und salpetersaures Silber $\text{AgNO}_3 + \text{RbNO}_3$ entsteht wie das vorhergehende Salz und zeigt dieselben Formen. III. Salpetersaures Ammon und salpetersaures Silber. Das Doppelsalz $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ bildet sich sehr leicht aus einer Lösung, welche gleiche Gewichte der beiden Nitrate enthält. Die Krystalle bilden grosse durchsichtige glänzende dicke Tafeln, welche sich von einem orthorhombischen Prisma herleiten. IV. Salpetersaures Natrium und salpetersaures Silber. H. Rose hat nachgewiesen, dass aus einer Mischung von Natriumnitrat und Silbernitrat, in welcher das letztere vorherrscht, Krystalle von der Form des Natronsalpeters erhalten werden, welche auf 1 Mol. Silbernitrat 2 bis 4 Mol. Natriumnitrat enthalten. Verfasser weist durch eine grosse Reihe von Versuchen nach, dass das Verhältniss, in welchem beide Salze in diesen Krystallen vertreten sind, mit der Zusammensetzung der Mutterlauge sich verändert und niemals eine Verbindung nach constanten Verhältnissen vorstelle. Sobald die Lösung der beiden Salze sich in einem Concentrations-

punkte befindet, dass beide Salze sich ausscheiden können, krystallisieren sie zusammen und stets in der Form von Rhomboëdern. Das Lithiumnitrat verhält sich gegen Silbernitrat wie das salpetersaure Natrium. — Verfasser scheidet die Alkalien in zwei Gruppen, von welchen die eine Kalium, Rubidium, Caesium und Ammonium, die andere Natrium und Lithium umfasst, und weist nach, dass die beiden Gruppen in einer grossen Anzahl von Verbindungen ein durchaus verschiedenes Verhalten zeigen.

Schertel.

Vorläufige Mittheilung über die Fluorsilikate des Aluminium und Beryllium von C. Chabrié (*Bull. soc. chim.* XLVI, 284). Wenn Chloraluminium mit dem zwanzigfachen Gewichte käuflicher Kieselfluorwasserstoffsäure zum Sieden erhitzt wird, so erhält man das Fluorsilikat als gelatineuse Masse, wie Berzelius angegeben hat; wendet man aber die doppelte Menge der Säure an und unterhält das Sieden längere Zeit, so gewinnt man nach dem Abkühlen deutliche Krystalle von Kieselfluoraluminium, welche sich bei 100° nicht verändern. Beim Kochen frisch gefällter Beryllerde mit einem grossen Ueberschuss von Kieselfluorwasserstoffsäure entsteht gleichfalls eine krystallinische Verbindung.

Schertel.

Ultramarinblau auf nassem Wege von F. Knapp (*Journ. pr. Chem.* (2) 34, 328—348. Fortsetzung der in *diesen Berichten* XVIII, Ref. 659 mitgetheilten Untersuchung). Zu den vielen Bedingungen, welche erfüllt werden müssen, um die Umwandlung der Ultramarinmutter in Blau auf nassem Wege gelingen zu lassen, gehört, dass die Mischung beim Glühen keine Oxydation erfahren hat, wozu bisweilen Undichtheiten des Gefässes Anlass geben, und dass das Schwefelnatrium bei genügend hoher Temperatur dargestellt worden sei. Diese ist erreicht, wenn man das Gemenge von Natriumcarbonat und Schwefel, nachdem es in gleichmässigen, ruhigen Fluss gerathen ist, noch weiter erhitzt, wobei die Schmelze lebhaft leuchtende, brennende Tropfen auswirft und sodann dickflüssig wird. — Ultramarinblau mit blosser Kieselerde. Kieselerde allein kann auf demselben Wege wie der Kaolin dazu gebracht werden, blaue Farbe anzunehmen; das Blau erscheint reiner und gleichmässiger, aber weniger luftbeständig beim Auswaschen und Trocknen. Feiner Quarz eignet sich am wenigsten; zweckmässig verdünnt man eine abgewogene Menge käufliches Wasserglas mit dem siebenfachen Gewicht Wasser und versetzt dann mit soviel Salzsäure, als zur Abscheidung der Kieselsäure gerade erforderlich erscheint. In die noch klare Lösung rührt man ein der Kieselsäure gleiches Gewicht Schwefelblumen, welche man zuvor mit Alkohol befeuchtet hat, und darauf ein gleich grosses Gewicht Natriumcarbonat. Dieses Gemisch wird getrocknet und dann in

Glasröhren, welche mit einem Korko lose verschlossen sind, allmählig erhitzt. Nach dem Auftreten von Schwefeldämpfen wird die Masse schwarz, und zwischen diesem Punkte und der eben erkennbaren Rothglut ist die Temperatur 30 bis 40 Minuten zu halten. Die erhaltene Masse wird, wenn die Operation gelungen ist, lehmfarbig und noch völlig lose und zerreiblich sein. Wird sie mit gelöster Natriumschwefelleber übergossen, so nimmt sie sofort eine grasgrüne Farbe an, und hinterlässt nach dem Auswaschen durch Decantation die Kieselerde als blaues Pulver. Lange fortgesetztes Waschen macht die Farbe erbleichen. — Ultramarinblau aus blosser Thonerde. Wird ein Gemenge von gallertartiger Thonerde mit Natriumcarbonat und Schwefel erhitzt, so erhält man einen weissen Rückstand von Natriumaluminat. Glüht man aber gleiche Atome Thonerde und Natriumcarbonat im Tiegel und mischt das leicht zerreibliche Aluminat mit gleichen Theilen Natriumcarbonat und Schwefel, so liefert die Mischung, wenn sie 10 bis 20 Minuten zu gelindem Glühen erhitzt worden war, ein nach dem Erkalten zimtbraunes Product, welches mit einer concentrirten Auflösung von Schwefelleber behandelt eine hellblaue Farbe annimmt. Die Verbindung entfärbt sich noch rascher als die aus Kieselsäure dargestellte. — Blau nach Art des Ultramarin mit Natronsalzen. Wird Natriumschwefelleber bei ganz allmählig steigender Hitze einem sehr langsamen Strome von Salzsäuregas ausgesetzt, so beobachtet man bisweilen, dass die in den Strom hineinragenden Spitzen der Schwefelleberstücke sich vorübergehend blau färben. Auch gelang es in einem Falle Natriumthiosulfat durch Erhitzen in einem Rohre bei Luftzutritt in eine königsblaue Masse zu verwandeln, welche die Farbe längere Zeit behielt. — Blau nach Art des Ultramarin mit Calciumphosphat. Dreibasisch phosphorsaurer Kalk lässt sich auf ähnliche Weise, wie bei der Kieselsäure beschrieben wurde, in eine hellblaue Masse verwandeln. Ja es genügt schon, das fein zerriebene Phosphat mit einer concentrirten Lösung frischgeschmolzener Schwefelleber über Nacht stehen zu lassen und den grün gewordenen Bodensatz mit Wasser zu waschen, um einen sehr hellblauen Rückstand zu erhalten.

Schertel.

Der Einfluss des Umschmelzens auf die Eigenschaften des Guss Eisens. Bemerkungen zu Sir W. Fairbairn's im Jahre 1853 angestellten Versuchen; von Thomas Turner (*Chem. Soc.* 1886, 493. Siehe auch diese *Berichte* XVIII, 533 und XIX, 333).

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber die Einwirkung des Lichtes auf Jodoform von G. Dacomo (*Gazz. chim.* XVI, 1886, 247—251). Unter dem gleichzeitigen Einfluss des Lichtes und der Luft wird das Jodoform nach der folgenden Gleichung zersetzt: $2\text{CHI}_3 + 5\text{O} = 3\text{I}_2 + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Dennstedt.

Ueber die Dioxyadipinsäure von S. Przybytek (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* 1883 (1), 428—433). Nachdem Verfasser bereits früher (*diese Berichte* 1884, 1091) gezeigt hatte, dass das Dioxyd $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ bei seiner Verbindung mit Blausäure das Nitril



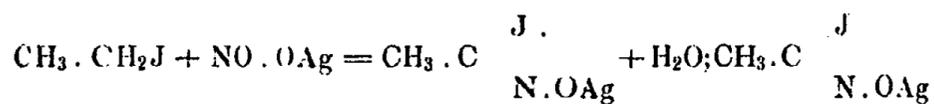
der Dioxyadipinsäure $\text{C}_4\text{H}_6(\text{OH})_2(\text{CN})_2$ giebt, beschreibt er jetzt die diesem Nitrile entsprechende Dioxyadipinsäure. Zur Darstellung derselben wurde das bei 125° — 126° schmelzende Erythridichlorhydrin $\text{C}_4\text{H}_6(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ mit Cyankalium (etwas über 2 Moleküle auf 1 Molekül des Chlorhydrins) und mit der 5fachen Gewichtsmenge eines 80procentigen Alkohols im Rohre 4—6 Tage lang bis auf 100° erwärmt. Das Reactionsproduct wurde dann sogleich, ohne weiter das entstandene Nitril zu reinigen, mit Alkohol behandelt, das sich ausscheidende Chlorkalium abfiltrirt und das Filtrat mit Aetzkali, unter Benutzung des Rückflusskühlers 5—7 Tage hindurch gekocht. Nach Verjagung des Alkohols wurde der Rückstand in Wasser gelöst, mit Essigsäure angesäuert und mit Bleiacetat fractionirt gefällt. Die weissen Fällungen des Bleisalzes wurden mit Wasser gewaschen, mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt, filtrirt, die saure Lösung bis zur Syrupconsistenz eingedampft, mit Alkohol versetzt, wieder filtrirt und wieder eingedampft. Die auf diese Weise erhaltene Dioxyadipinsäure ist krystallinisch, besitzt einen angenehm sauren Geschmack, löst sich leicht sowohl in Wasser als auch in Alkohol, aber nur schwer in Aether. Vollständiges Erstarren der Säure konnte selbst nach 6monatlichem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure nicht erreicht werden. Beim Erwärmen zersetzt sich die Säure unter Auftreten des Geruches von gebranntem Zucker. Das saure Kalium $\text{C}_6\text{H}_8\text{KO}_6$ entsteht beim Sättigen der Dioxyadipinsäure mit Aetzkali oder mit Pottasche; hierbei scheidet es sich zuerst als Oel aus, das beim Stehen unter Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt, die an der Luft leicht zerfliessen. Das aus diesem Salze mittelst Cadmiumacetat bei 60 — 80° gefällte Salz $\text{C}_6\text{H}_8\text{CdO}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ bildet ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver. Das ebenso erhaltene Salz $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O}$ ist ein weisses, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver. Leicht löslich sind das Calcium- und das

Baryumsalz $C_6H_8O_6Ba + 2H_2O$. — Die Dioxyadipinsäure ist ein Analogon der Weinsäure, dem, aller Wahrscheinlichkeit nach, die Structur $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH(OH)CH(OH)CH_2 \cdot CO_2H$ zukommt. Beim Erwärmen mit Wasser geht sie in eine isomere Säure über, deren saures Kaliumsalz schwer löslich ist, was ganz analog dem Uebergange der Mesoweinsäure in die Traubensäure ist. Der Einwirkung des *Penicillium glaucum* nach den Angaben von Lewkowitsch ausgesetzt (*diese Berichte* XV, 1505 und XVI, 1568) blieb die Dioxyadipinsäure, selbst nach 3 Monaten, unverändert.

Jaweln.

Ueber die Constitution der Nitroverbindungen der Fettreihe von P. Alexejeff (*Bull. soc. chim.* XLVI, 266—268). Kissel erklärte das Nitroäthan als Acethydroxamsäure (siehe *diese Berichte* XV, 727 und 1574; XVI, 959). Da nach den Versuchen von Sokolow (*diese Berichte* XIX, 540 Ref.) diese Anschauung nicht mehr berechtigt erscheint, so betrachtet Verfasser das Nitroäthan als Isonitrosoäthyl-

alkohol $CH_3 \cdot C \begin{matrix} OH \\ NOH \end{matrix}$. Seine Bildung erfolgt nach dem Schema



+ $H_2O = CH_3 \cdot C \begin{matrix} OH \\ N \cdot OH \end{matrix}$ + AgJ. Diese Constitution lässt die

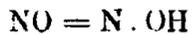
Spaltung des Nitroäthans in Essigsäure und Hydroxylamin leicht verstehen. Die Nitrosäure wäre dann das Nitrit des Nitroäthans

$CH_3 \cdot C \begin{matrix} OH \\ N \cdot O \cdot NO \end{matrix}$, deren Zersetzung in Essigsäure und Stickoxydul der Zersetzung des salpetrigsauren Hydroxylamins in Wasser und Stickoxydulgas entspricht.

Schertel.

Ueber das Phellandren, Terpen der Essenz von *Phellandrium aquaticum* von L. Pesci (*Gazz. chim.* XVI, 1886, 225—230). Die Samen von *Phellandrium aquaticum* enthalten circa 2,5 pCt. einer Essenz, welche zum grössten Theil (80 pCt.) aus Phellandren besteht. Phellandren $C_{10}H_{16}$, farblose Flüssigkeit von an Geranium erinnerndem Geruch, bei 171—172° siedend, spec. Gewicht bei 10° = 0,8558, rechtsdrehend $[\alpha]_D = +17,64$. Verbindet sich leicht mit Salzsäure, ein Mono- und Bichlorhydrat bildend, beim längeren Kochen geht es grösstentheils in Diphellandren $C_{20}H_{32}$ über. Das letztere ist weiss, amorph, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether, schmilzt bei 86°, spec. Gewicht bei 10° = 0,9523. Zersetzt sich gegen 300° und lenkt das polarisirte Licht nach links ab. Mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure geht es in die Verbindung $C_{10}H_{16}(NO)(NO_2)$ über,

welche in langen, seidigen Nadeln krystallisirt und bei 94° schmilzt. Lenkt das polarisirte Licht nach links ab $[\alpha]_D = -183.50$, durch nascirenden Wasserstoff wird es zu Phellandrendiamin reducirt $C_{10}H_{20}N_2$, durch Behandeln mit Ammoniak in Nitrophellandren und einen Körper von sauren Eigenschaften. Der letztere hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{17}N_3O_4$, krystallisirt in langen, glänzenden Nadeln und zersetzt sich durch Eisessig nach der Gleichung: $4 C_{10}H_{17}N_3O_4 = 4 C_{10}H_{16}N_2O_3 + NO_2 + N_3 + 2 H_2O$. Mit siedender Salzsäure zersetzt es sich unter Bildung von Hydroxylamin, es hat demnach wahrscheinlich die folgende



Constitution: $C_{10}H_{16} \begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \end{matrix}$ — Kupfersalz $(C_{10}H_{16}N_3O_4)Cu$,

schmilzt unter Zersetzung bei 108° . — Bleisalz $(C_{10}H_{16}N_3O_4)_2Pb$ zersetzt sich gegen 100° ohne zu schmelzen. — Nitrophellandren, schön gelb gefärbte Flüssigkeit von aromatischem Geruch, bei niederem Druck destillirt es unter theilweiser Zersetzung. Durch nascirenden Wasserstoff geht es in Amidophellandren über $C_{10}H_{17}N$. Farblose, ölige Flüssigkeit von coninähnlichem Geruch, nimmt aus der Luft Kohlensäure auf, indem es zu weissen Krystallnadeln erstarrt, die schliesslich zu einer gelben Flüssigkeit zerfliessen. Das Phellandrendiamin ist eine farblose Flüssigkeit, die bei $209-214^{\circ}$ siedet, absorbiert aus der Luft Kohlensäure.

Dennstedt.

Untersuchungen über das linksdrehende Terpentingöl von L. Pesci und C. Bettelli (*Gazz. chim.* XVI, 337—347). Die Verfasser versuchen aus dem linksdrehenden Terpentingöl, Siedepunkt $156-159^{\circ}$, analoge Verbindungen herzustellen, wie sie aus dem Phellandren (siehe das vorige Referat) gewonnen wurden. Durch Behandlung des Terpentingöls mit salpetriger Säure wurde ein grünes Oel erhalten, das sich nicht vollkommen reinigen liess und unangegriffenes Terpentingöl enthielt. Durch Behandeln dieses grünen Oeles wurde Nitroterpentin $C_{10}H_{15}NO_2$ in Gestalt eines gelben nicht unzersetztes destillirbaren Oeles gewonnen. Durch nascirenden Wasserstoff geht es in Amidoterpentin über, eine leichte farblose Flüssigkeit, bei einem Druck von 755 mm bei $197-200^{\circ}$ siedend. Durch Einwirkung von Jodmethyl wird Trimethylterpentylammonium in perlmutterglänzenden Blättchen erhalten.

Dennstedt.

Einwirkung des Zinkstaubes auf Benzylchlorid von Eugen Prost (*Bull. soc. chim.* XLVI, 247—250). Lässt man Zinkstaub auf Benzylchlorid wirken, so tritt bei einer beträchtlich unter dem Siedepunkte des Chlorides liegenden Temperatur eine äusserst heftige Reaction ein. Das zähflüssige Reactionsproduct lieferte bei der Destillation bis zu 340° reichliche Mengen Flüssigkeit. Bei gesteigerter Temperatur ging noch ein braunes Destillat mit einem festen Körper

vermischt über. Der unter 340° siedende Antheil wurde in drei Fractionen getheilt; durch Umwandlung derselben in Sulfosäuren und Analyse der Barytsalze liess sich zeigen, dass diese Fractionen aus Toluol, unverändertem Benzylchlorid und Dibenzyl bestanden. Das über 340° siedende Product enthielt Anthracen und einen Kohlenwasserstoff, welcher mit dem von Weber und Zincke (*diese Berichte* VII, 1154) erhaltenen Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{20}$ identisch zu sein scheint.

schertel.

Ueber die Einwirkung von Ozon auf Azobenzol von N. Moltschanowsky (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1886 (1), 387). Nach einem in *diesen Berichten* XV, 383 erschienenen Referate ist es Saarbach gelungen das Azobenzol in Nitrobenzol überzuführen, und zwar in der Weise, dass er in geschmolzenes Azobenzol, das mit einer sehr schwachen Natronlauge überschichtet war, bei 70° Ozon durchleitete. Trotz mehrfacher Wiederholung dieses Versuches, unter lang andauerndem Durchleiten von Ozon, ist es nun Moltschanowsky nicht gelungen auch nur Spuren von Nitrobenzol hierbei aufzufinden. Mittelst Ozon kann also Azobenzol nicht zu Nitrobenzol oxydirt werden.

Jawein.

Ueber die Bedingungen, unter denen Pepton wieder in Eiweissstoff übergeht von W. Michailow (*Protok. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1886 (1), 391). Um sich die Priorität zu wahren, wird die vorläufige Mittheilung gemacht, dass, wenn concentrirte Pepton-Lösungen alkalisch gemacht und bei der Temperatur der Körperwärme gehalten werden, man Lösungen erhält, die Eiweissstoffe theils vom Charakter der Globuline, theils der Albumine enthalten. Beim Neutralisiren und Ansäuern werden solche Lösungen trübe, beim Kochen gerinnen sie.

Jawein.

Ueber die vermeintlichen Ptomaine der Cholera von V. Oliveri (*Gazz. chim.* XVI, 1886 256—261). Aus seinen in der Originalabhandlung genau beschriebenen Versuchen zieht der Verfasser die folgenden Schlüsse: weder in den Culturflüssigkeiten der Cholera-bacillen, noch in dem Darm von Cholerakranken finden sich Ptomaine fertig gebildet vor. Selbst sehr verdünnte Säuren ohne Zuhilfenahme von Wärme können in Flüssigkeiten, welche Lecithin- und Proteïnsubstanzen enthalten, Basen bildend wirken. Es erklären sich wohl auch die Resultate, welche von Pouchet gewonnen wurden (*Compt. rend.* 2. Sem. 1884, 847 und 1. Sem. 1885, 220) durch die im Chloroform enthaltenen resp. daraus gebildeten Säuren. In ähnlicher Weise erklären sich die Resultate von Williers (*Compt. rend.* 1885, 91) und von Nicati und Rietsche (*Journ. d. Pharm. et d. Chim.* 1885, 292, 385 und 447). Das Skatol in den Excrementen und der Schwefelwasserstoff, welcher sich aus den Därmen entwickelt.

sind sehr wahrscheinlich Zersetzungsproducte gewisser Bacterien des Trinkwassers.

Dannstedt.

Das Xanthophyllhydrin. Vorläufige Mittheilung von L. Macchiati (*Gazz. chim.* XVI, 1886, 231—234). Gelegentlich der Darstellung des Chlorophyllans nach Hoppe-Seyler aus den Blättern von *Evonymus japonicus* erhielt Verfasser durch Eindampfen des gelbgefärbten Waschwassers sehr schöne Krystalle von citronengelber Farbe unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, wenig löslich in Glycerin und sehr leicht löslich in Wasser. Auch aus den Blättern verschiedener anderer Pflanzen wurde dieselbe Substanz gewonnen. Die Lösung giebt in sehr reinem Zustande einen Absorptionsstreifen zwischen F und G.

Dannstedt.

Physiologische Chemie.

Beiträge zur Physiologie des Glycogens von F. Röhmant (*Arch. f. d. ges. Physiologie* 39, 21—52). Verfasser constatirte bei Kaninchen, welche mit Weiske'scher Nahrung¹⁾ oder mit Mohrrüben gefüttert wurden, eine Steigerung des Glycogengehaltes der Leber und des Lebergewichts, wenn dieselben Asparagin (5 bis 8 g pro die), oder Glycocoll (5.5 g) erhielten. Da diese Amidosäuren bei der Fäulniss Ammoniak abspalten²⁾, so vermuthete Verfasser hier eine Ammoniakwirkung. In der That wirkte zugeführtes Ammoniumcarbonat (bis 3.7 g) in gleicher Weise; durch Natriumcarbonat war dasselbe nicht zu ersetzen, denn während sich in der Leber der Ammoniakkaninchen im Mittel aus 9 Versuchen pro Kilo Thier 1.262 g Glycogen fand, war in der Leber der Natriumkaninchen nur 0.389 g zugegen. Aus vergleichenden Versuchen mit Ammonium- und Natriumlactat unter Beigabe von Natriumacetat (als einer leicht verbrennlichen Substanz, welche die Milchsäure vor der Zersetzung schützen sollte) schliesst Verfasser, dass die Milchsäure nicht zu den Substanzen gehört, welche im Organismus Glycogen liefern³⁾. Die

¹⁾ Olivenöl, Stärke, Zucker und anorganische Salze.

²⁾ Hoppe-Seiler, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 2, 15.

³⁾ In Uebereinstimmung mit Luchsinger, *Beiträge zur Physiologie und Pathologie des Glycogens.* Zürich 1875.

grossen Dosen Asparagin, welche Verfasser den Kaninchen zuführte, bewirkten nicht, wie die von Weiske und von Zuntz (*diese Berichte* XVII. Ref. 237) angewandten kleineren Dosen, eine Herabsetzung des Eiweisszerfalls, welche Munk (*ibid.*) auch beim Hunde vermisste. Harnstoffbestimmungen nach Bunsen zeigten, dass das Asparagin beim Kaninchen ebenso wie beim Hund (von Knieriem) vollständig in Harnstoff übergeht. R. arbeitete mit Unterstützung von Nischkowski.

Herter.

Ueber die Veränderungen der Gallenabsonderung während des Fiebers von Gustavo Pisenti (*Arch. f. experim. Pathol.* 21, 219—248). An Hunden mit vollständiger Gallenfistel beobachtete Verfasser, welcher mit Unterstützung von Albertoni arbeitete, eine bedeutende Verminderung der ausgeschiedenen Galle, sowohl bei septischem Fieber als auch bei Steigerung der Körpertemperatur in Folge gesteigerter Temperatur der Umgebung; in ersterem Falle waren zugleich die festen Stoffe der Galle relativ und absolut vermindert, in letzterem nur absolut und auch nur in geringem Grade¹⁾.

Herter.

Versuche über Abschwächung pathogener Schimmelpilze von Otto Ziegenhorn (*Arch. f. experim. Pathol.* 21, 249—268).

Kommt der Cellulose eiweissparende Wirkung bei der Ernährung der Herbivoren zu? von H. Weiske (Ref.). B. Schulze und E. Flechsig (*Zeitschr. f. Biologie* 22, 373—403)²⁾. Verfasser kritisirt die Untersuchungen von v. Knieriem (*diese Berichte* XVIII, Ref. 670) über obige Frage, welche er im Gegensatz zu diesem verneint. In den Fütterungsversuchen an einem Hammel, der mit Bohnschrot ernährt wurde, liess sich allerdings durch Beigabe von Haferstroh³⁾ eine geringe Herabsetzung der Eiweisszersetzung (gemessen an der Stickstoffausscheidung) erzielen; diese Herabsetzung war aber durch die im Haferstroh enthaltenen stickstofffreien Extractstoffe (44.17 pCt.) bedingt, wie Weiske aus Parallelver-

¹⁾ Die Galle wurde zur Abscheidung des Schleimes vor der Untersuchung filtrirt.

²⁾ Zum Theil vorläufig mitgetheilt in *Chem. Centralblatt* 1884, 385. Weiske beobachtete 1873, dass beim sog. Einsäuern pflanzlicher Futtermittel ein beträchtlicher Theil der vorhandenen Rohfaser durch Gährung zerstört wird (Henneberg und Drechsler, *Journ. f. Landwirthschaft* 25, 170); Versuche, welche E. Flechsig auf Weiske's Veranlassung anstellte, zeigten, dass hierbei nicht allein Cellulose, sondern auch die kohlenstoffreicheren Bestandtheile der Rohfaser (Lignin, Korksubstanz) verschwinden.

³⁾ Ueber die Verdaulichkeit des Haferstrohes und der Bohnen, vergl. Original.

suchen mit Stärke und Zucker schliesst. Versuche am Kaninchen mit der Rohfaser des Haferstrohes bestätigten diese Anschauung.

Herter.

Ueber die Gährung der Cellulose mit Bildung von Methan und Kohlensäure. II.¹⁾ von F. Hoppe-Seyler (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 10, 401—440). (Ergänzung und Fortsetzung zur vorläufigen Mittheilung, *diese Berichte* XVI, 122.) Die Gährung der Cellulose des Papiers, welche durch (längere Zeit im Dunkeln aufbewahrten) Flussschlamm hervorgerufen wurde, beruhte auf der Thätigkeit von *Bacillus amylobacter*, wie Verfasser in Uebereinstimmung mit van Tieghem (*diese Berichte* XII, 2087, *Compt. rend.* 88, 205) constatirte²⁾. Als Product der Gährung, welche 4 Jahre hindurch beobachtet wurde, traten Methan und Kohlensäure auf; im Anfang und am Ende überwog letztere, in der mittleren Zeit jenes; im Ganzen waren die Volumina beider ziemlich gleich³⁾, so dass die Gährung nach der Formel $C_6H_{10}O_5 + H_2O = 3CO_2 + 3CH_4$ zu verlaufen schien. Wasserstoff entwickelt sich nicht⁴⁾, wie Verfasser mittelst der Palladium-Methode feststellte. Ebenso wenig wurden in diesen Versuchen irgend erhebliche Mengen anderer Nebenproducte gefunden, während van Tieghem und Tappeiner (*diese Berichte* XVII, 142, 262) beträchtliche Quantitäten organischer Säuren bei der Methan-gährung auftreten sahen. Ein Zusammenhang dieser Gährung mit dem Process der Bildung von Huminsubstanz, Torf, Braunkohle liess sich nicht erkennen⁵⁾. Der relative Gehalt an Kohlensäure in den Gährungsgasen nimmt auf Kosten des Methan zu, wenn der Sauerstoff der Luft Zutritt hat, wenn Chlorophyllhaltige Algen zugegen sind und das Sonnenlicht nicht abgehalten wird und schliesslich wenn reducibare Stoffe (Eisenoxyd, Manganoxyde, Sulfate) in dem Gährungsgemisch

¹⁾ I. siehe *diesen Band*, p. 766.

²⁾ Die Gährung trat auch in Wasser aus der Nordsee ein, nicht aber in Wasser aus dem Todten Meer.

³⁾ Die Diffusion durch den Kautschukstopfen des Gährungskolbens bedingte einen grösseren Verlust von Kohlensäure als von Methan.

⁴⁾ Vergl. Hempel, *diese Berichte* XVII, 636, 1006. Bei der Verbrennung mit Knallgas wurde eine im Verhältniss zur gebildeten Kohlensäure etwas zu grosse Contraction beobachtet, welche einen Wasserstoffgehalt der Gasgemische vortäuschte.

⁵⁾ Alle Bestandtheile des Holzes zeigen grosse Beständigkeit. Eine Eichenbohle, welche mehrere hundert Jahre im Grundwasser gelegen hatte, enthielt noch 7 pCt. reines Holzgummi und gab mit Anilinsulfat, Phloroglucin oder Resorein und Salzsäure noch schöne Lignin-Reaction, ebenso wie mürbes faules Holz verschiedener Bäume. In Lignit aus Braunkohle konnte Verfasser noch Cellulose nachweisen (durch Umwandlung in Maltose und gährungsfähigen Zucker).

vorhanden sind. Als Beispiel für letzteren Fall theilt Verfasser einen Versuch mit, in welchem Calciumsulfat und Eisenoxyd zugefügt war. Das Calciumsulfat wurde zum Theil in Carbonat, das Eisenoxyd zum Theil in Sulfür (und Carbonat) umgewandelt, während die erhaltene Kohlensäure das Volum des entwickelten Methan um das zehnfache überstieg. Diese Reduction von Calciumsulfat ist nach Verfasser (im Gegensatz zu anderen Autoren) nicht als selbständiger Process, sondern als eine Begleiterscheinung verschiedener bei Luftabschluss stattfindender Gährungen anzusehen. — Die Beggiatoen¹⁾ des Meerwassers, in deren Zellen sich Körnchen von Schwefel abscheiden, bilden nach Verfasser keinen Schwefelwasserstoff, sondern oxydiren denselben.

Herter.

Die angebliche Löslichkeit des Chitins von C. Fr. W. Krukenberg (*Zeitschr. f. Biologie* 22, 480—488). Kalte concentrirte Salzsäure (Verfasser bediente sich der officinellen rohen Säure) löst das Chitin nicht als solches (Emmerling), sondern als leicht zersetzliches Chlorid, in geringer Menge durch Wasser fällbar; bei tagelanger Einwirkung bildet sich Glycosamin. Unterchlorigsaure Alkalien²⁾ wirken ähnlich. Sie nehmen eine nicht diffusible, wasserlösliche, reducirende Substanz auf, welche Verfasser für eine Verbindung von salzsaurem Glycosamin mit einem dextrinartigen Kohlenhydrat hält. Der ungelöste Chitinrest zeigt sich aufgelockert, in Wasser quellbar; ausgewaschen und unter Schwefelsäure getrocknet enthielt es nur 4.7 pCt. Stickstoff neben 2—2½ pCt. Chlor.

Kaliumhyperpermanganat bildet aus Chitin Glycosamin und dextrinartige Stoffe, auch zersetzt es das Spongin. Barytwasser zerstört leicht Spongin und Fibroin, schwer dagegen Cornein.

Herter.

Analytische Chemie.

Bestimmung der Salpetersäure durch Absorption des Stickoxydes in einer titrirten Lösung von Kaliumpermanganat von H. N. Morse und A. F. Linn (*Americ. Chem. Journ.* 8, 274—280). Der Apparat und die Ausführung der Analyse entspricht der von

¹⁾ F. Cohn, *Arch. f. mikroskop. Anatomie* 3, 54, 1867; Ad. Engler, *Vierter Bericht der Commission zur wissenschaftlichen Untersuchung der deutschen Meere*, Berlin 1881.

²⁾ Lous., *Zoolog. Anzeiger* VIII, 333, 1885.

Wildt angegebenen Modification der Schlösing'schen Methode. Eine verständliche Beschreibung des Verfahrens lässt sich nur an der Hand einer Zeichnung des Apparates geben.

Schertel.

Eine Methode zur Trennung und Bestimmung des Zirconiums von G. H. Bailey (*Chem. Soc.* 1886, 481.) Die Fällung des Zirconiums durch Wasserstoffhyperoxyd aus schwefelsaurer Lösung ist in diesen Berichten XIX, 319 Ref. erwähnt. Verf. zeigt, dass das Zircon auf diese Weise aus Lösungen, welche Titansäure, Niobsäure und Eisen enthalten, vollständig und völlig frei von den genannten Begleitern ausgefällt werde. In einem Falle, in welchem 0,0065 g ZrO_2 neben 0,1290 g TiO_2 und 0,1504 g Fe_2O_3 in Lösung befindlich war, fiel die Zirconerde erst nach zwei bis drei Tagen vollständig aus; sie war frei von Eisen und Titan. — Eigenschaften des Zirconiumpentoxydes. Das Zirconiumpentoxyd ist in der Kälte in verdünnter (1 pCt.) Schwefelsäure und schwacher Essigsäure unlöslich; beim Kochen wird es zum Theile gelöst; die Zirconsäure löst sich leicht in diesen Säuren. Oxalsäure löst beide Oxyde rasch. Die Analyse, bei welcher der active Sauerstoff jodometrisch bestimmt wurde, ergab für das Pentoxyd Zahlen, welche auf die Formel $Zr_2O_5, 4 H_2O$ hinweisen. Beim Trocknen in gewöhnlicher Temperatur verliert es etwa ein Fünftel, bei 100° die Hälfte des activen Sauerstoffes. — Auch die noch sauerstoffreichere Verbindung, welche Clève durch Zusatz von Ammoniak und Wasserstoffhyperoxyd zu einem Zirconsalz dargestellt hat (*diese Berichte XVIII*, 318 Ref.), konnte direct aus dem Sulfat und Wasserstoffhyperoxyd erhalten werden; doch gelang es noch nicht, die Entstehungsbedingungen dieses, wie es scheint, beständigeren Oxydes festzustellen.

Schertel.

Ueber eine vereinfachte Methode der organischen Analyse zur Bestimmung des Kohlenstoffes in Ackererden von G. Gustavson (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1886 (1) 416—426). Ohne Verbrennungsofen mit Hülfe von nur zwei Brennern kann die Kohlenstoff-Bestimmung folgendermaassen ausgeführt werden. In ein 5 dm langes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase werden bis zu 5 g Ackererde in einem Platinschiffchen gebracht, während der vordere Theil der Röhre mit einer 1 dm langen Schicht von schuppenförmigem Kupferoxyd zwischen Asbestpfropfen gefüllt wird. Dieser Theil der Röhre wird von aussen mit einem Kupferdrahtnetz umwickelt und mit dem einen Brenner erhitzt, der andere Theil kommt auf die gewöhnliche Rinne. Im Sauerstoffstrome dauert die Verbrennung etwa eine Stunde; das Gelingen derselben hängt von dem genügend langsamen Erwärmen des Schiffchens zu Beginn der Bestimmung ab. Die vorgelegte Schwefelsäure muss farblos bleiben, die Kohlensäure wird

wie gewöhnlich aufgefangen. Das Calciumcarbonat sowohl der Ackererde als auch dasjenige, das sich während der Verbrennung bildet, wird nach dieser Methode nicht zersetzt. Die Menge des letzteren ist meistens ganz unbedeutend. Die von Gustavson ausgeführten parallelen Bestimmungen auf gewöhnliche Weise beweisen die genügende Genauigkeit seiner vereinfachten Methode.

Jawein.

Vergleichendes Studium der verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Morphins im Opium von Vittorio Venturini (*Gazz. chim.* 12, 1886, 239—246). Verfasser unterwirft die verschiedenen Methoden einem genauen Vergleich, stellt die Resultate in Tabellen zusammen und kommt zu dem Schluss, dass die meisten der in den Lehrbüchern angegebenen Methoden zu ungenauen Resultaten führen. Wirklich genaue Resultate geben die Methoden von Flückiger und Couvry. Von den volumetrischen Methoden kann oft diejenige von Kieffer gute Dienste leisten, sie ist sehr einfach und ziemlich genau.

Dennstedt.

Reactionen der wässerigen Lösung des Propylamins von C. Vincent (*Bull. soc. chim.* 56, 287).

Berichtigungen:

- Jahrg. XIX, No. 14, Ref., S. 524, Z. 22 v. o. lies: »Foussereau« statt »Poussereau«.
 » » » 15. » » 659, » 10 v. o. lies: »Thorerde« statt »Thonerde«.
 » » » » » » 661, » 17 v. u. lies: »Natriummanganits« statt »Natriummanganats«.
 » » » » » » 662, » 2 v. o. lies: »engen« statt »tragen«.
 » » » » » » 667, » 3 v. o. lies: »Chromochlorid« statt »Chromchlorid«.
 » » » » » » 667, » 16 v. o. lies: »oxydirt« statt »reducirt«.
 » » » » » » 673, » 29 u. 28 v. o. lies: »Kalialkoholat« statt »Kali-alkohol«.
 » » » » » » 676, » 9 v. o. lies: »Diphenylacetamid« statt »Diphenylacetamin«.
 » » » » » » 676, » 7 v. o. lies: »dicke« statt »dünne«.
 » » » » » » 686, » 13 v. o. lies: »Benzoylbenzoësäure« statt »Benzolsäure«.
 » » » » » » 686, » 10 v. u. lies: o- statt α -.
 » » » » » » 692, » 1 v. u. fehlt: »Dinitronaphtolsulfosäure« vor »mit«.
 » » » » » » 693, » 25 v. o. lies: »h« statt »S₃«.

- Jahrg. XIX, No. 15, Ref., S. 697, Z. 19 v. o. lies: »o-Amido-p-nitrotoluol«.
- » » » » » » 697, » 10 v. u. lies: »Bruylants«.
- » » » » » » 700, » 21 v. o. lies: »O.« statt »R.« Wallach.
- » » » » » » 702, » 14 v. o. lies: »entfärbt« statt »entfernt«.
- » » » » » » 704, » 2 v. o. lies: »Harnack«.
- » » » » » » 707, » 10 v. o. lies: »103« statt 134.
- » » » » » » 710, » 4 v. o. lies: »oxalsaures und weinsaures Ammonium« statt »Oxalsäure und Weinsäure«.
- » » » » » » 710, » 5 u. 8 v. o. lies: »Hyposulfit«.
- » » » » » » 710, » 9 v. o. lies: »Antimonoxysulfid«.
- » » » 16, » » 738, » 11 v. u. lies: »bestätigt« statt »besitzt«.
- » » » » » » 740, » 19 v. o. lies: »MnO₄Ag₉«.
- » » » » » » 742, » 11 v. o. lies: »Silbercarbonat« statt »Silbernitrat«.
- » » » » » » 747, » 11 v. o. lies: »0.00001 pCt. Zucker«.
- » » » » » » 751, » 23 v. o. lies: »Bromcymole, C₃H₇Br u. s. w.«
»Cymolsulfosäuren, C₃H₇.SO₃H.«
- » » » » » » 752, » 12 v. u. lies: »C₆H₅N₂NC₅H₁₀«.
- » » » » » » 754, » 11 v. o. lies: »Benzidin« statt »Benzin«.
- » » » » » » 756, » 18 v. o. lies: »Pyridyl« statt »Pyridin«.
- » » » » » » 759, » 4 v. o. lies: »C₁₅H₂₆N₂JC₂H₅«.

Bericht über Patente

von Arthur Lehmann.

Allgemeine Verfahren. Friedrich Breyer in Wien. Verfahren zur Erzeugung sehr feiner Asbestfasern für Filter. (D. P. 37900 vom 24. April 1885, Kl. 30.) Die feinen Asbestfasern dienen zur Herstellung dünner Filzschichten (Asbestmikromembrane), welche Fasern und Stäbchen von weniger als $\frac{1}{10000}$ mm enthalten müssen, wenn sie ihrem Zwecke, der Zurückhaltung mikroskopisch kleiner Organismen, genügen sollen. Elastischer Asbest wird durch Mahlen auf einem Kollergange zu einer Wolle zerkleinert. Diese wollartigen Fasern werden auf einer Gläser'schen Favoritamühle gemahlen, bis die Faserlänge nicht über 5 mm und die Dicke der Fasern ca. $\frac{1}{10000}$ mm beträgt. Die Masse wird hierauf nass mit dem gleichen Gewicht von gekörntem krystallinischem kohlensaurem Kalk, gekörnter kohlensaurer Magnesia oder auch von gekörnten Muschelschalen auf einer Farbenreibmühle oder der genannten Favoritamühle zu einem homogenen Brei verrieben. Der Brei wird dann mit Wasser verdünnt und mit Salz- oder Salpetersäure versetzt, bis die Carbonate zersetzt sind. Die hierbei entweichende Kohlensäure lockert die Asbestfasern auf. Der Stoff ist nun zur Verwendung geeignet.

Paul Fliessbach in Kurow bei Zelasen, Pommern. Einrichtung zur continuirlichen Entfärbung und Filtration von Flüssigkeiten durch carbonisirte Faserstoffe und Verfahren zur Herstellung der letzteren. (D. P. 37082 vom 17. November 1885, Kl. 12.) Als »carbonisirte Faserstoffe« werden organische oder mineralische Faserstoffe bezeichnet, auf denen fein zertheilte Kohle durch Adhäsion befestigt ist. Diese Adhäsion soll durch die Gegenwart von sauren Salzen, Thonerdesalzen oder Thonerde bewirkt werden. Werden z. B. fein vertheilte Kohle und Thonerde mittelst des Holländers in Wasser suspendirt und dann Faserstoffe hinzugesetzt, so entsteht ein fester Niederschlag von »Thonerdekohle« auf der Faser. Man kann die hierbei erhaltene Masse entweder lose verwenden oder sie zu Blättern oder Gefäßen formen. Verwendet man als Faserstoff Asbest allein oder im Gemenge mit organischen Faserstoffen, so kann man die wie oben dargestellten Massen, Blätter oder Gefäße, bei gehindertem Luftzutritt und zwar passend im Vacuum glühen, um sie poröser zu machen. Die so präparirten Massen sind nach dem Gebrauch wieder durch Glühen zu regeneriren, während

die mit organischen Faserstoffen und ohne Glühen erhaltenen Entfärbungsmassen zur Regenerirung mit Alkalien gewaschen und dann nochmals »carbonisirt« worden. Der Filtrirapparat besteht aus nebeneinander angeordneten, mit Gaze bespannten Siebrahmen, auf welchen das lose Filtrirmaterial liegt. Die Filtrirschichten werden der Reihe nach von der zu reinigenden Flüssigkeit in absteigender Richtung durchströmt.

Apparate. Richard Eisenmann in Berlin. Galvanisches Element. (D. P. 37832 vom 11. Mai 1886, Kl. 21.) In diesem Element wird Wolframsäure als erregende Flüssigkeit benutzt. Durch einen geringen Zusatz von Phosphorsäure wird erreicht, dass die sich bildenden wolframsauren Salze stets in Lösung bleiben. Die Wolframsäure wirkt depolarisirend, indem sie reducirt wird; sie wird aber schon durch den Sauerstoff der Luft wieder regenerirt.

Metalle. H., H. A. und W. W. Wiggin und A. S. Johnstone in Birmingham. Herstellung von Nickel und Kobalt. (E. P. 3923 vom 27. März 1885.) Das Kupfer wird aus den Lösungen dieser Metalle, und zwar besonders der Chloride derselben, mittelst Elektrolyse abgeschieden. Man benutzt eine Kathode von Kupfer oder Messing und eine Anode von Kohle oder unreinem Nickel und Kobalt. Das an letzterer eventuell frei werdende Chlor wird mittelst einer Kappe oder dergleichen aufgefangen. Es wird eine Reihe derartiger Zersetzungszellen benutzt; die Lösungen gelangen von einer Zelle in die andere und werden so gänzlich von Kupfer befreit.

Metalloide. H. und J. F. Beins in Groningen, Holland. Kohlensäure. (E. P. 4175 vom 2. April 1885.) Kohlensäure von hoher Spannung wird bereitet, indem man 2 Theile Ammonium- oder Kaliumalaun und 1 Theil Alkalicarbonat, -sesquicarbonat oder -bicarbonat in einen geschlossenen und von heissem Wasser umgebenen Behälter einbringt und durch eine Pumpe 3 Theile heisses Wasser einpresst.

Alkallen. Théophile Schloesing in Paris. Neuerung in der Sodafabrikation durch das Ammoniakverfahren. (D. P. 37347 vom 31. Juli 1885, Kl. 75.) Ammoniumbicarbonatkrystalle werden in etwa 1 m hoher Schicht in einen Behälter gebracht, auf dessen Boden ein mit Filz oder Leinwand bedeckter Rost liegt. Man rührt die Krystalle beim Einbringen in den Behälter mit ausgenutzter Lauge von den vorhergehenden Operationen an, um die Luft auszutreiben und grössere Ballen zu zertheilen, und erhält nach dem Abfließen der Lauge eine vollkommen homogene und leicht durchdring-

liche Masse von Ammoniumbicarbonat. Auf diese lässt man nun durch einen Vertheilungsapparat gesättigte Kochsalzlauge fließen, welche das Ammoniumbicarbonat sofort in Natriumbicarbonat umwandelt. Ist die Umsetzung beendet, so wäscht man das Natriumbicarbonat mit reinem Wasser nach. Nach dem Abtropfen bleibt dann in dem Behälter eine harte Masse von reinem Bicarbonat, die in grossen Stücken herausgenommen werden und bis zur Calcination lagern kann. Die Calcination kann in den verschiedensten Oefen und selbst nach Art des Kalkbrennens in einen Stichofen vorgenommen werden und ergibt eine dichtere Soda, als bisher nach dem Ammoniaksodaverfahren erhältlich war.

H. Gaskell in Widnes, Lancashire. Behandlung von Natriumbicarbonat. (E. P. 4274 vom 7. April 1885.) Das nach dem Ammoniaksodaprozess bereitete Natriumbicarbonat wird in heissem Wasser gelöst und damit solange gekocht, bis es frei von Ammoniak ist. Die rückständige Lösung wird zur Befreiung von unlöslichen Verunreinigungen decantirt oder filtrirt und dann auf Soda, Natriumhydroxyd oder Bicarbonat verarbeitet. Der beim Kochen sich entwickelnde Dampf, welcher Ammoniak und Kohlensäure enthält, wird in einen Condensator geleitet, in welchem sich eine Lösung von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat bildet, während Kohlensäure daraus entweicht, die zur Benutzung gesammelt wird.

C. Wigg in Liverpool. Soda. (E. P. 4436 vom 10. April 1885.) Das Patent betrifft eine zur Herstellung von Ammoniaksoda dienende Einrichtung, bei welcher Verluste an Ammoniak und Kohlensäure möglichst vermieden werden sollen.

F. S. Newall in Washington, Durham. Behandeln von Alkalirückständen. (E. P. 3933 vom 27. März 1885.) Frischer Sodarückstand wird mittelst eines Rührwerks gut mit Wasser vermischt, die gröberen Theile werden durch ein Sieb abgeschieden und dann wird die Mischung mit Schwefelwasserstoff behandelt, um Calciumsulfhydrat zu bilden. Die Lösung lässt man in einen Zersetzungsapparat laufen, welcher ein mit Rührer versehener geschlossener Kessel ist, und fügt eine Lösung des Doppelchlorides von Magnesium und Calcium hinzu; es entwickelt sich Schwefelwasserstoff, der zur Hälfte dazu benutzt wird, um eine neue Menge von Sodarückstand zu zersetzen, während die andere Hälfte in einem Gasbehälter zu beliebigem Gebrauch aufgefangen wird. Nach beendeter Reaction verbleibt eine Lösung von Chlorcalcium, während sich Magnesiumoxydhydrat abgeschieden hat.

Alkalische Erden. Adolf Vogt in Aschersleben. Ofen zur Verarbeitung von Chlormagnesium auf Salzsäure oder Chlor und auf Magnesia. (D. P. 37083 vom 27. November 1885,

Kl. 75). Eingedicktes flüssiges Chlormagnesium wird in einer rotirenden Trommel erhitzt, bis es fest geworden und bereits theilweis zersetzt ist, und hierauf in einem Etagenofen vollständig zersetzt, indem man es von einer Etage auf die untere krückt und hierbei den von unten nach oben streichenden Feuergasen aussetzt. Die Feuergase gelangen aus dem Etagenofen in die rotirende Trommel, von wo aus sie zur Gewinnung der mitgeführten Salzsäure weiter geleitet werden. In dem Falle, dass man nicht Salzsäure, sondern Chlor gewinnen will, treibt man anstatt der Heizgase glühende Luft durch den Etagenofen.

Carl Heyer in Dessau. Verfahren zur Darstellung alkalifreier Carbonate der Erdalkalien. (D. P. 37597 vom 28. April 1886, Kl. 75). Die unter Anwendung von Alkalicarbonat künstlich dargestellten Carbonate der Erdalkalien (Baryum-, Strontium-, Calcium- und Magnesiumcarbonat) enthalten auch nach dem sorgfältigsten Auswaschen einen beträchtlichen, ziemlich constant bleibenden Procentsatz von Alkalien. Durch schwaches Glühen solcher alkalihaltigen Erdalkalicarbonate bis zum Zusammensintern der Masse, wobei das Wasser, aber noch keine Kohlensäure ausgetrieben wird, werden die Alkalien völlig löslich gemacht. Man trägt dann die geglühte Masse in kochendes Wasser ein und löst so das Alkali quantitativ auf.

Kunststeine. F. Maxwell Lyte in Putney, Surrey. Tiegel, Muffeln u. s. w. (E. P. 4889 vom 20. April 1885.) Das Verfahren betrifft die Herstellung von Tiegeln, Muffeln, Ofentheilen, Düsen, Röhren u. s. w. aus Magnesia. Magnesit, Magnesia oder Magnesiumcarbonat wird bei starker Weissglut calcinirt, gemahlen und gesiebt und dann wiederholt so lange geglüht und hernach gesiebt, bis die Magnesia genügend dicht geworden ist. Sie wird hierauf mit Wasser allein oder mit Wasser, dem 6 bis 10 pCt. Magnesiumhydroxyd oder 15 pCt. weniger stark gebrannte Magnesia zugemischt sind, oder mit der Lösung eines Magnesiumsalzes oder auch mit verdünnter Säure angerührt und bis zur Formbarkeit durchgeknetet. Der Masse kann man feinertheilte Kohle oder auch Sägespäne, Mehl oder andere organische Substanzen hinzusetzen.

Organische Verbindungen (diverse). Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Verbindungen der Lävulinsäure mit den aromatischen Hydrazinen. (D. P. 37727 vom 2. Februar 1886, Kl. 22.) Die Hydrazinlävulinsäure oder deren Ester erhält man durch Einwirkung von Lävulinsäure oder deren Estern auf Phenyl-, Tolylylylhydrazin, auf α - und β -Naphtylhydrazin, auf die secundären

Alkyl- und Phenyl-derivate dieser Hydrazine und deren Sulfosäuren und Carbonsäuren. So wird z. B. Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure gelöst und mit der äquivalenten Menge in Wasser gelöster Lävulinsäure versetzt. Das Reactionsproduct scheidet sich fast momentan als schwach gelbes Oel ab, welches nach kurzer Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die so erhaltene Phenylhydrazinlävulinsäure, $C_6H_5 \cdot N_2H : C \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2H \end{matrix}$, krystallisirt prachtvoll aus Alkohol und kann in reinem Zustande aufbewahrt werden. Bei $160-170^\circ$ geht sie in das Anhydrid $C_{11}H_{12}N_2O$ über, das bei 108° schmilzt, unzersetzt destillirt und aus Alkohol und heissem Wasser schön krystallisirt; es soll als Antipyreticum und Antisepticum verwendet werden. Aus Phenylhydrazin und Lävulinsäure-äthylester entsteht der Aethylester der Phenylhydrazinlävulinsäure, der bei 110° schmilzt.

W. V. Wilson in Mile End, Middlesex. Amylacetat. (E. P. 4669 vom 15. April 1885.) Fuselöl (Amylalkohol) wird in äquivalenten Mengen mit Calciumacetat gemischt und mit einem Ueberschuss von Salzsäure versetzt. Dann destillirt man das Amylacetat ab.

Fettindustrie. Adolf Brunstein in Moskau. Verfahren und Apparat zur Darstellung von Alizarinöl unmittelbar aus den ölhaltigen Samen. (D. P. 37314 vom 12. Januar 1886, Kl. 23.) Die ölhaltigen Samen, vorzugsweise Ricinussamen, werden zweckmässig zunächst von den äusseren Hüllen etwa durch Hindurchführen zwischen glatten horizontalen Walzen befreit. Die geschälten Samen werden sodann zerkleinert und mit concentrirter Schwefelsäure von mindestens 60° Bé behandelt. Man kann die beiden letzteren Operationen vereinigen, indem man die Samen mehrmals durch ein Walzwerk gehen und bei dem Walzen concentrirte Schwefelsäure auf die Masse fliessen lässt, oder man mahlt die Samen zunächst mittelst eines Walzenstuhles oder dgl. zu einer vollkommen feinen, sammetartig zarten Masse und behandelt diese in einem mit Rührer versehenen, gekühlten Behälter mit Schwefelsäure. Die so mit 40—60 pCt. Schwefelsäure gut durchgearbeitete Masse lässt man einige Stunden stehen. Es scheidet sich oben eine dicke Schicht sulfurirten Oeles ab, welche man abzieht. Der Bodensatz wird zweimal mit Wasser gewaschen. Das zum zweiten Male zugegossene Wasser löst das im Bodensatz noch vorhandene Oel auf. Man mischt die Lösung mit dem zuerst gewonnenen Oel und lässt sie stehen. Es scheidet sich dann von selbst oder schneller nach dem Hinzufügen von Kochsalz das gereinigte sulfurirte Oel ab, welches durch Ammoniak oder Natriumhydroxyd neutralisirt wird.

Papier. A. McDougall in Beech Grove, Penrith. Kocher für Papierfabrikation u. s. w. (E. P. 4569 vom 14. April 1885.) Zwischen dem Eisen- oder Stahlmantel und dem inneren Bleibelag wird eine elastische oder nachgiebige Packung, die aus Kautschuk, Filz, Kork oder dgl. besteht, angeordnet. Der Mantel wird dann aus mit Flantschen versehenen und mit Bolzen zu verbindenden Theilen über der Packung zusammengesetzt.

Farbstoffe. Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Induline durch Einwirkung von Diaminen der Benzolreihe auf Amidoazoverbindungen derselben, sowie zur Oxydation der Farbstoffe auf der Faser. (D. P. 36899 vom 11. März 1886, Kl. 22.) Während die bei Anwendung von Anilin erhaltenen Induline spritlöslich sind und, um wasserlöslich zu sein, in die Sulfosäuren übergeführt werden müssen, erhält man beim Zusammenschmelzen von Diamidoderivaten des Benzols mit Amidoazoverbindungen direct wasserlösliche basische Farbstoffe der Indulingruppe. Die Darstellung der Farbstoffe geschieht durch mehrstündige Einwirkung von Diaminen des Benzols, Toluols oder Xylols auf Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Amidoazoxylol, gemischte Amidoazoverbindungen des Benzols, Toluols und Xylols, Dimethyl-, Diäthyl-, Phenyl- und Tolylamidoazoverbindungen der genannten Kohlenwasserstoffe und die unter den Namen Tropäolin D und Tropäolin OO bekannten Sulfosäuren des Dimethyl- und Phenylamidoazobenzols, sowie Chrysoidin und Bismarckbraun bei einer Temperatur von circa 180°. Die erhaltenen Farbstoffbasen werden in Salze übergeführt. Technisch wichtig sind besonders die durch die Einwirkung der Paradiamine auf salzsaures Amidoazobenzol oder Amidoazotoluol entstehenden Farbstoffe, da sie ganz wesentlich lichtechter sind und blauere Nüancen liefern, als die mit Metadiaminen dargestellten. Behandelt man die auf Woll-, Baumwoll- oder Leinenfaser mittelst dieser Farbstoffe erzielten Farben in der Wärme mit Oxydationsmitteln, wie Kaliumbichromat, Kaliumchlorat, Ferricyankalium, Eisenchlorid, so nehmen sie einen dunkleren Ton an und werden waschecht.

Alfred Kern in Basel. Verfahren zur Darstellung von Dialkylamidothiobenzoësäurechloriden bzw. den entsprechenden Säuren und von Tetraalkyldiamidothioketonen aus Kohlenstoffsulfochlorid und tertiären aromatischen Aminen. (D. P. 37730 vom 18. März 1886, Kl. 22.) Das Kohlenstoffsulfochlorid, CSCl_2 , wirkt bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig auf tertiäre aromatische Amine ein. Deshalb wird die Reaction durch Innehaltung einer niedrigen Temperatur (0—10° C.) und Hinzufügen eines indifferenten Verdünnungsmittels, wie z. B. Schwefelkohlenstoff,

Benzol, Toluol, gemässigt. Es entsteht bei Einwirkung von 2 Mol. tertiärem Amin auf 1 Mol. Kohlenstoffsulfochlorid das Chlorid der alkylirten Amidothiobenzoësäure, das als solches noch nicht isolirt ist, dessen Existenz in der Reactionsmasse aber aus der Thatsache hervorgeht, dass man nach Zusatz von Alkalien das Salz der Amidothiobenzoësäure, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CSOH}$, erhält. Verwendet man mehr Amin bei der Reaction, so entsteht das alkylirte Amidothioketon. Lässt man z. B. 50 Theile Dimethylanilin und 10 Theile Kohlenstoffsulfochlorid, die in 30 Theilen Schwefelkohlenstoff gelöst sind, bei $0-10^\circ$ langsam aufeinander einwirken und rührt dann noch lange, so entsteht Tetramethyldiamidothioketon, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, das nach dem Entfernen des Schwefelkohlenstoffes und des unveränderten Dimethylanilins in der Flüssigkeit in krystallinischer Form ausgeschieden ist und durch Filtriren und Auswaschen gewonnen wird. Es stellt in reinem Zustande stahlblauglänzende, in durchfallendem Licht rothgefärbte, spießige Krystalle dar. Setzt man zu der das Säurechlorid enthaltenden Reactionsmasse Dimethylanilin und rührt die Mischung ca. 10 Stunden bei $20-30^\circ$, so entsteht ebenfalls das genannte Keton. Dieses Verfahren gestattet die Herstellung gemischter Ketone.

Färberei, Zeugdruck. P. Monnet & Co. in La Plaine bei Genf, Schweiz. Verfahren zur Erzeugung von mehr oder weniger blauen oder braunen echten schwarzen Farbstoffen direct auf der Faser durch gleichzeitige Oxydation aromatischer Monamin- und Diaminbasen. (D. P. 37661 vom 24. Januar 1886, Kl. 8.) Eine Lösung von 1 Molekül salzsaurem Paraphenyldiamin und 1 Molekül salzsaurem Anilin wird in das Färbebad gegossen, welches aus einer 60°C . warmen Lösung von chlorsaurem Kalium und Vanadiumchlorid besteht. Durch Oxydation bildet sich zunächst ein löslicher Farbstoff, der sich nach und nach auf die Faser niederschlägt, so dass das Farbbad zuletzt farblos wird. Man erhält ein sehr echtes Braunschwarz. Durch Oxydation von Thioparaphenyldiamin allein oder im Gemisch mit Paraphenyldiamin oder auch Anilin und Toluidin erhält man direct auf der Faser blauschwarze Farbstoffe.

Stärke. W. T. Jebb in Buffalo, New-York, U. S. A. Bereitung von Stärke, Bier und Spiritus aus Mais. (E. P. 4948, 4954, 4956 und 4957 vom 21. April 1885.) Der Mais wird 15 Stunden lang in Wasser von 60° eingeweicht, hierauf mit kaltem Wasser behandelt und dann in einem Desintegrator zerkleinert. Der in demselben durch die Schläger erzeugte Luftzug trocknet das Pulver, welches sodann auf ein Rüttelsieb gelangt, welches auf zwei Drittel der Länge mit einem feinen Sieb und auf dem letzten Drittel mit einem

gröberen Sieb versehen ist. Die Stärke fällt durch das feine Sieb, die Keime treten durch das gröbere Sieb, und die Hülsen werden am Ende des Siebes gesammelt. Die Stärke wird dann auf einer Bogardusmühle gemahlen und entweder getrocknet oder in der gebräuchlichen Weise auf Bier und Spiritus verarbeitet.

L. v. Wagner und A. Gillitzer in Budapest. Oesterreich. Stärke. (E. P. 4758 vom 17. April 1885.) Mais, Reis oder anderes Getreide wird mit einer Lösung von Schwefligsäure behandelt, um die Körner zu erweichen und eine Erhitzung und dabei erfolgende Gährung während der nachfolgenden Zermahlung durch Walzen zu verhindern. Das gewalzte Getreide wird in einem Desintegrator zerkleinert und getrocknet und hierauf nochmals mit Schwefligsäure behandelt. Es gelangt dann zur Trennung der Hülsen und Keime von der Stärke in eine rotirende, geneigte, durchlöcherete Trommel in deren Inneres Wasserstrahlen durch die hohle Achse treten, und die auch aussen von solchen bespült wird. Während die Hülsen etc. an dem niedrigeren Ende der Trommel austreten, gelangt das ausgewaschene Stärkemehl durch die Löcher der Trommel auf feine Siebe, durch welche es mittels Bürsten und Wasserstrahlen hindurchgetrieben wird. Das feine Stärkemehl wird dann durch Absetzenlassen oder Centrifugiren gewonnen.

Zucker. Auguste Nagues in Paris. Armand Vivien in St. Quentin und Eduard Röttger in Braunschweig. Verfahren zur Ausscheidung des Zuckers aus alkoholischen Zuckerlösungen durch wasserentziehende Körper. (D. P. 37537 vom 15. November 1885, Kl. 89.) Das Verfahren bezweckt, den Teil des Zuckers, welcher durch Zusatz von Alkohol aus einer Zuckerlösung nicht fällbar ist, zu gewinnen. Dies geschieht dadurch, dass man die von dem ausgeschiedenen Zucker getrennte Lösung, welche man zweckmässig durch einen geringen Zusatz von Kalkhydrat oder dergleichen schwach alkalisch macht und von dem hierbei entstehenden Niederschlag scheidet, nunmehr mit calcinirtem kohlensaurem Kalium versetzt und umrührt. Es bildet sich ein aus wässrigem, kohlensaurem Kalium und Zucker bestehender Niederschlag, der mit nahezu siedendem Alkohol von etwa 66° Tralles ausgelaugt wird. Die Auslaugflüssigkeit enthält sämmtlichen Zucker und nur Spuren von kohlensaurem Kalium. Man kann an Stelle des kohlensauren Kaliums auch andere wasserentziehende Körper anwenden, ausserdem kann man die wasserentziehenden Körper nicht direct in die Zuckerlösung bringen, sondern dieselben durch eine osmotische Scheidewand hindurch wirken lassen. In diesem Falle wird der Zuckerlösung das Wasser entzogen, ohne dass eine Verunreinigung des ausgeschiedenen Zuckers durch die wasserentziehenden Körper stattfindet.

M. M. Rotten in Berlin. Verfahren zur Trennung des Kalkes von Strontian. (D. P. 36994 vom 6. Januar 1885, Kl. 89). Wendet man zur Melasseentzuckerung mittelst Strontians kalkhaltige Strontianpräparate oder an Kalkverbindungen reiche Melasse an, so geht der gesammte Kalk in die Schlempelaugen über und diese reichern sich derart mit Kalk an, dass bei der Abscheidung des Strontians eine Trennung desselben vom Kalk erforderlich wird. Diese Trennung beruht darauf, dass aus den Laugen oder der wässrigen Lösung der aus ihnen mittelst Spiritus gefällten Strontianverbindung eine ungenügende Menge Kohlensäure vorwiegend Calciumcarbonat ausfällt. Man verfährt, um eine für die Technik genügende Trennung zu bewirken, zweckmässig derart, dass man technisches Kohlensäuregas (Saturationsgas vom Brennen des Kalkes oder Strontianits oder Feuergase) in die auf etwa 15° Brix verdünnte heisse Lauge so lange einleitet, bis die Gesamtkalkalität derselben um die Kalkalkalität, die vorher zu ermitteln ist, verringert worden ist. Man kocht auf und filtrirt vom Niederschlag ab. Der Niederschlag enthält ca. 84 Th. Kalk auf 14 Th. Strontian. Das Filtrat saturirt man bis zur Neutralität und erhält einen Niederschlag, der 80 Th. Strontian auf 17 Th. Kalk enthält.

Gährungsgewerbe. Axel Ferdinand Bång und Marie Charles Alfred Ruffin in Paris. Verfahren und Apparat zur Entfuselung des Rohspiritus mittelst Kohlenwasserstoffe. (D. P. 37355 vom 2. Februar 1886, Kl. 6. Zus. zu D. P. 30902 vom 5. August 1884).¹⁾ Der verdünnte Rohspiritus wird zur Befreiung von Fuselöl jetzt mit Petroleum, anstatt mit dem feuergefährlichen Petroleumäther innigst vermischt, indem man ihn von oben nach unten durch einen hohen Cylinder fließen lässt, welcher mit Siebeinlagen, porösem Stoff und Petroleum gefüllt ist. Das Petroleum wird dann durch Behandeln mit 0,4 bis 0,5 pCt. 90-grädigem Spiritus von dem aufgenommenen Fuselöl befreit.

Nahrungsmittel. Adolph Clemm in Mannheim. Verfahren zur Vertilgung pflanzenschädlicher Thiere und zur Verminderung ihrer nachtheiligen Wirkungen. (D. P. 37586 vom 19. Februar 1886, Kl. 45). Zur Vertilgung der Phylloxera, des Coloradokäfers, der Mäuse, Maulwürfe, Hamster u. s. w. werden Lösungen von Schwefelmetallen und Carbonaten in den Erdboden eingebracht und durch Nachgiessen von verdünnten Säuren, insbesondere Phosphor-, Salpeter- und Schwefelsäure, zersetzt.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, Ref. 242.

OTTO OSKAR ALBERT ZIUREK.

Am 11. Mai d. J. haben sich die Augen eines Mannes für immer geschlossen, der beinahe dreissig Jahre seines Lebens der analytischen Chemie gewidmet und durch seine trefflichen Gutachten als gerichtlicher und Handels-Experte sich einen weit über die engere Heimath hinausreichenden Ruf erworben hat.

Wie so viele der älteren Chemiker war Ziurek aus dem Apothekerstande hervorgegangen.

Dr. Otto Oskar Albert Ziurek wurde am 19. Juni 1821 in Gleiwitz (Oberschlesien) als der dritte Sohn eines verdienten Offiziers der Freiheitskriege geboren, besuchte das Gymnasium daselbst bis zur Obersecunda und trat 1835 in die Theusner'sche Apotheke in Nicolai Oberschlesien als Lehrling ein. Schon bald nach seinem Eintritte übergab ihm Theusner die selbstständige Führung der Apotheke und besonders zur Zeit der grossen Choleraepidemie leitete der junge Ziurek das Geschäft ganz allein. Seine Erzählungen aus dieser Zeit besaßen für jeden Apotheker das grösste Interesse. Sie entrollten ein Bild der damaligen Zustände von seltener Schärfe. Während er am Tage Receptar, Defectar und Hausknecht zugleich war, wurde Nachts studirt.

In einer engen Bodenkammer, vor Frost zitternd, hat er seine ersten Studien gemacht. Er bestand 1839 das Gehilfenexamen und verliess Neujahr 1841 das kleine Nicolai, um in die Croce'sche Apotheke in Glatz einzutreten. In Glatz blieb Ziurek bis zum 1. April 1845, wo er nach Berlin übersiedelte, um seine Studien zu absolviren. Ausser mit Gelehrten verkehrte Ziurek während jener Zeit viel mit Künstlern und Politikern. Bruno Bauer und der Graf Pilaty gehörten zu seinen intimen Freunden und dem Componisten des »Fritjof«, Lebrecht Tschirch hat Ziurek einen Theil des Textes zu dieser Oper gedichtet. Von seinen akademischen Lehrern gewann der Chemiker Heinrich Rose bald einen ent-

scheidenden Einfluss auf den stürmischen Jüngling. Ziurek erzählte oft, dass er diesem, mit dem er auch in intimen Verkehr trat, nicht sowohl die Wahl seines späteren Berufes — analytische Chemie — als vielmehr den wissenschaftlichen Ernst und die naturwissenschaftlich exacte Methode der Arbeit und die Devise »Man muss mit den schlechtesten Apparaten die besten Analysen machen können«, verdankte. Rose's Handbuch der analytischen Chemie hielt er bis an sein Ende in hohen Ehren. Ausser H. Rose waren es namentlich Dove, Magnus, G. Rose, Mitscherlich und der Botaniker Link, die ihn anzogen. Nach einem inhaltsreichen und geistig bewegten Jahre absolvirte er im Februar 1846 sein Staatsexamen, in welchem ihn ausser den oben genannten akademischen Lehrern auch der Apotheker Staberow prüfte. Er bestand das Examen mit Auszeichnung; er erhielt in allen Fächern die beste Nummer.

Ziurek trat nun am 1. April 1846 in die Meissner'sche Hof-Apotheke zu Glogau ein und erwarb sich dort bald so sehr das Vertrauen der Familie, dass er zum Vormunde der minorennen Kinder ernannt wurde. In den nächsten Jahren treffen wir ihn oftmals in Berlin, denn jetzt begann er seinen pharmaceutischen Reformideen, die er bisher nur gesprächsweise erörtert, in verschiedenen Schriften Form und Gestalt zu geben. Schon 1849 erschien die Broschüre: »Der Staat und die Apotheken, Berlin, F. Dümmler«, in welcher er mit kräftigen Strichen einen grossen Reformplan entwarf und im Einzelnen entwickelte. Die wichtigsten Fragen, die noch heute die Gemüther der Apotheker bewegen, werden in dieser Schrift, welche ihn mit dem damaligen Cultusminister von Ladenberg, dem Geheimen Medicinalrath Horn und dem Geheimen Rathe im Ministerium Lehnert, die den Reformplänen von vornherein grosse Bereitwilligkeit entgegenbrachten, in Beziehung brachte, erörtert. Sie beschäftigt sich mit dem System der Erziehung, den Garantien der Ausbildung, der Art der Vertretung und Ueberwachung des ganzen Standes, dem Umfang der Existenzmittel (Privilegium und Concession) und der Arzneimitteltaxe«. Bezüglich der Erziehung stellte Ziurek die Forderung einer besonderen pharmaceutischen Fakultät an den Universitäten. Er präcisirt die Einzelheiten des Studiums fast in der gleichen Weise, wie es die allerneuesten Petitionen thun. Namentlich fordert er für die, welche sich weiter ausbilden wollen, eine zweite Prüfung, die sie zur Führung des Titels »Doctor der Pharmacie« berechtigen soll. Dieser zweiten, ebenfalls vor der pharmaceutischen Facultät abzulegenden Prüfung soll ein weiteres Studium in Pflanzenphysiologie, Toxikologie, Materia medica, organischer Elementaranalyse, spezieller Chemie und angewandter Physik vorausgehen, auch müsse der Candidat das Abiturientenexamen bestanden haben. Den grössten Nachdruck legt Ziurek auf die »Vertretung des Standes durch eminente Glieder desselben inner-

halb seiner Behörden«, eine Forderung, die bekanntlich seitdem oftmals wiederholt wurde. Er fordert, dass jeder Provinzialbehörde ein zum Regierungsrathe zu ernennender Apotheker für pharmaceutische Angelegenheiten beigegeben und dass in der Oberbehörde ein Ministerialrath ausschliesslich für die Pharmacie angestellt werde.

Die Kreise endlich werden durch Kreisapotheker verwaltet, die die Aufsicht über die pharmaceutische Vorerziehung und die pharmaceutisch-polizeiliche Ueberwachung zu übernehmen haben. Keiner der höheren Beamten darf noch eine Apotheke besitzen.

Bezüglich der Realien stellte sich Ziurek auf den Standpunkt, dass er zwar einer Aufhebung resp. Ablösung der Privilegien (nach eigenthümlichem Modus) das Wort redete, andererseits aber ein gleichmässig gehandhabtes Concessionswesen als das Beste hinstellte.

Das in knapper und übersichtlicher Form gehaltene Büchlein trug ihm die wärmste Anerkennung im Ministerium ein und knüpfte seinen Namen an die vom Cultusminister von Ladenberg geplanten pharmaceutischen Reformpläne. Im Mai 1849 finden wir ihn in der geheimen Registratur des Cultusministeriums an einer durchgreifenden Reform der Arzneitaxe arbeitend. Er fasste seine Studien in einer dem Geheimrath Lehnert gewidmeten umfangreichen Denkschrift zusammen, die 1853 unter dem Titel »die preussische Arzneitaxe, deren Wesen, Entwicklung und Folgen vom Gesichtspunkte des allgemeinen Interesses und nach amtlichen Quellen beurtheilt« publizirt wurde. Derselben lagen eingehende Studien der Acten der Tax-Commissionen zu Grunde.

Alle diese aus eigenem Antriebe und ohne jede Unterstützung vorgenommenen Arbeiten hatte er zum Theil schon unternommen, als er Apotheker in Glogau war.

Als nun der Minister ernstlich die Reformen des Medicinalwesens ins Auge fasste und unter anderem auch eine »Conferenz der nichtbesitzenden Pharmaceuten« berief, war es wiederum Ziurek, der nicht nur, einer an ihn ergangenen Einladung folgend, dazu nach Berlin kam und den Versammlungen, die unter Lehnert's und Horn's Vorsitz stattfanden, als Hauptredner beiwohnte, sondern er war es auch, der mit der Veröffentlichung der Verhandlungen betraut wurde. Die Schrift, in der er dieser Aufforderung nachkam, ging weit über den Rahmen eines Referates hinaus. Es war eine eingehende kritische Studie über die nöthigen Reformen der pharmaceutischen Verhältnisse. Das Werk erschien 1850 unter dem Titel »Preussische Apothekerverfassung und deren zu erwartende Reform. Ein Resultat der stattgehabten officiellen Verhandlungen nicht besitzender Apotheker«. Es enthält eine so reiche Fülle von noch jetzt brauchbarem Material, dass an dieser Stelle nur darauf verwiesen, nicht darüber referirt werden kann. Der Minister sprach Ziurek in einem besonderen Schreiben seinen »lebhaften Dank für die sachkundige und umsichtige

Theilnahme an den Berathungen über die pharmaceutische Reform aus und versprach die in dem »Bericht«, den früheren, oben erwähnten, Publicationen des Autors und dem separat eingereichten (nicht publicirten) Denkschriften »Apothekenkonzessionen, deren Geldwerth und dessen Verwendung« und »Reform des Apothekenwesens« enthaltenen Vorschläge eingehend zu prüfen und bei der demnächst bevorstehenden Reform des Medicinalwesens zu berücksichtigen.

Da, als die Aussichten nach allen Seiten hin günstig erschienen, trat ein Wechsel im Ministerium ein, der alle Hoffnungen zunächst vereitelte.

Aus der beabsichtigten Reform wurde nichts, und Ziurek, der auf eine Anstellung im Ministerium hoffen durfte und unter lebhafter Förderung des Ministers und seiner früheren Lehrer auch seinen wissenschaftlichen Studien weiter obgelegen, war gezwungen, da er mittlerweile gänzlich mittellos geworden war, wieder um seine Existenz zu kämpfen. Der Rücktritt des Ministers zerstörte aber auch den grossen Plan einer wissenschaftlichen, geologisch-botanischen Reise nach Südamerika, die er mit Unterstützung des Ministeriums zu unternehmen gedachte, und zu der er die umfassendsten Vorstudien gemacht hatte. Diese Vorstudien waren besonders botanischer Art gewesen. Er hat lange Zeit im botanischen Garten, sowohl in den Häusern, als dem damals noch in kleinen Zimmern untergebrachten Königlichen Herbar, als in dem kleinen Raume in der Potsdamerstrasse, wo das erste und dazumal einzige, zu öffentlicher Benutzung vorhandene Mikroskop (auch dieses wurde eines Tages gestohlen!) stand, gearbeitet und namentlich sich in der Bestimmung der Moose eine solche Fertigkeit erworben, dass er eine Autorität unter den Bryologen wurde. Aus dieser Zeit stammen seine umfassenden botanisch-systematischen Kenntnisse, durch die er Jedermann bis an sein Ende — er besass ein erstaunliches Gedächtniss — in Verwunderung setzte.

So niedergedrückt war er durch das Fehlschlagen seiner Hoffnungen, dass er auch sein Habilitationsgesuch an der Universität zurückzog und, um nur leben zu können, wieder als Gehilfe in eine Apotheke eintrat. Er ging im Januar 1853 in die Apotheke Schöne's in Brandenburg a. H. Aber es zog ihn nach Berlin zurück. 1855 finden wir ihn in der Lieber'schen Apotheke am Gensdarmenmarkt und 1856—1857 in der Schering'schen Apotheke in der Chausseestrasse. Während er am Tage die geschäftlichen Pflichten erfüllte — er beschäftigte sich besonders fleissig mit der Verbesserung von Darstellungsmethoden chemischer Präparate, so war er z. B. der erste, der farbloses Jod- und Bromkalium darstellen lehrte —, arbeitete er in der Nacht wissenschaftlich weiter. Die damaligen Collegen von ihm hatten es gut, er übernahm ein für allemal die Nachtwache und verbrachte einen

guten Theil der Stunden,“ die andere der Ruhe widmeten, mit eisernem Fleisse am Studirtisch und im Laboratorium.

1855 erschien seine »Sammlung der Gesetze und Verordnungen, welche im preussischen Staate für den Verkehr mit Arzneien und Giften in Geltung begriffen sind (Berlin, Decker)«. Eine systematisch geordnete Uebersicht, die mit zahlreichen, kritischen Bemerkungen versehen, allen späteren Gesetzsammlungen auf diesem Gebiete als Grundlage gedient hat.

Das Werk brachte ihn wieder mit dem Ministerium in Verbindung.

Der Geheime Medicinalrath Dr. Müller wurde auf ihn aufmerksam und schlug ihm vor, mit ihm gemeinschaftlich eine Zeitschrift für Medicinalgesetzgebung und Sanitätspolizei, das »Archiv der deutschen Medicinalgesetzgebung« herauszugeben. Ziurek ergriff die dargebotene Hand und hat das Archiv nahezu allein und ohne Hilfe von 1857—1859 für ein jährliches Gehalt von 400 Thalern redigirt. Weil die Redaction alle seine Kräfte in Anspruch nahm, trat er bei Schöring aus und miethete sich eine Privatwohnung in der Schützenstrasse, die aus einem unheizbaren Zimmer bestand. Es gelang ihm, allerdings mit grosser Mühe, die Redaction zu führen. Freilich musste er oftmals hungern, denn das Gehalt war kürlich und Nebeneinkünfte gab es nicht.

Da kam er auf den Gedanken einen langgehegten Plan auszuführen. Er beschloss den Versuch zu machen, für Private Analysen auszuführen. Dieser Versuch schien sehr gewagt, denn in seinem Zimmer fehlte es an allen Einrichtungen hierzu, ausser einer Berzeliuslampe, auf der er sich den Kaffee kochte. Aber er wagte es und begann, eingedenk der Worte H. Rose's, dass es nicht auf gute Apparate allein ankomme. Das Glück war ihm günstig. Eine grosse Bierbrauerei übertrug ihm eine umfassende Untersuchung des von ihr gebrauten Bieres. Diese Arbeit war zwar nicht seine erste (er hatte, wie aus den nachgelassenen Papieren hervorgeht, schon 1846 in Glogau 37 Analysen ausgeführt), aber seine erste grosse auf dem Gebiete der praktischen analytischen Chemie. Sie brachte ihm ausser sehr willkommenen 500 Thalern vor allem einen Ruf als Chemiker, da sie publicirt, in der Tagespresse eingehend besprochen und allseitig als vortrefflich durchgeführt anerkannt wurde. Es war die erste systematische Bieranalyse, denn damals dachte noch Niemand daran, die Nahrungsmittel chemisch zu untersuchen.

Er ging aber noch weiter. Er suchte die Gründe aufzudecken, warum ein Bier unter sonst gleichen Verhältnissen nicht geräth und kam naturgemäss darauf, das Wasser zu analysiren. So gelang es ihm bald, die chemischen Grundlagen der Bierbrauerei festzustellen. Dies machte ihn in weiteren Kreisen bekannt und er beschloss, da die

Erfolge günstig waren, nun ganz sich der analytischen Chemie zu widmen. 1858 gründete er das erste Berliner chemische Privat-institut in der Wilhelmstrasse 112. Er fing sehr klein an, denn das ganze Institut bestand aus einem Zimmer und einer Küche in der dritten Etage. Noch hatte er sich nicht vollständig eingerichtet, da liefen schon weitere Aufträge ein und er hatte vollauf zu thun, alles allein zu bewältigen. Am 15. October 1858 wurde er als chemischer Sachverständiger für die preussische Monarchie vom Gericht ver-eidigt und von nun an wurden ihm zahlreiche Untersuchungen von sämtlichen Berliner Gerichten und dem Polizeipräsidium übertragen. Er wendete sich besonders der Untersuchung der Nahrungsmittel (Wasser, Bier, Milch etc.) zu und veranlasste die Metall- und die Thonindustrie ihre Rohmaterialien systematisch untersuchen zu lassen. Bald reichte die Kraft eines Einzelnen nicht mehr aus und er musste sich nach Hülfe umsehen. Ein Bruder des jetzt weit berühmten Werner Siemens, Otto, der später nach dem Kaukasus ging und nachdem er sich mit einer Mingrelischen Fürstin verheirathet, als deut-scher Generalconsul daselbst starb, war sein erster, unbesoldeter Assistent. Trotz der zahlreichen Aufträge waren die Einnahmen doch nur spärliche, da die Unkosten unverhältnissmässig hohe.

1859 erschien nach langer schwerer Arbeit sein umfangreiches »Elementar-Handbuch der Pharmacie mit Berücksichtigung der sämtlichen Pharmakopöen und Medicinalverordnungen. Erlangen, Enke«, an dem er schon bei Schering gearbeitet hatte. Dieses Werk umfasst folgende Kapitel: I. Gesetzliche Bestimmungen über die Pflichten des Apothekers. II. Von dem praktischen Apo-thekenbetriebe (Pharmac. Praxis: Receptur, Defectur, Handverkauf). III. Die pharmaceutischen Hilfswissenschaften: Physik, Chemie, Mineralogie, Botanik (incl. Pharmakognosie) und Zoologie. Be-sonders der Abschnitt Chemie war nach neuen und originellen Gesichts-punkten bearbeitet. — Wie vielen der älteren Apotheker und Chemiker mag dies Handbuch beim Studium Dienste geleistet haben! War es doch damals das einzige seiner Art und überall verbreitet. Vielen, die Ziurek sonst nicht kannten, war er dadurch bekannt geworden. Es war das Brautgeschenk, welches dieser merkwürdige Mann seiner jungen Frau überreichte, die eine geborene Freiin von Proeck, sich nach jahrelangem Harren in diesem Jahre mit ihm fürs Leben verband.

Am 14. Dezember 1858 wurde er in Göttingen durch den Botaniker Bartling als Promotor, »propter insignem chemiae scientiam libris et dissertationibus editis approbatam« zum Dr. philosophiae promovirt.

Da er durch die zahlreichen Verbindungen, die er durch seinen Eintritt und seine rege Theilnahme an den Verhandlungen der Poly-technischen Gesellschaft und der Gesellschaft zur Beför-

derung des Gewerbfleisses erhielt, immer grössere Aufträge bekam, so kaufte er das Haus Dresdenerstrasse 85 und errichtete daselbst ein grosses chemisches Untersuchungs- und Unterrichts-Laboratorium mit 20 Arbeitsplätzen, in welchem die Söhne reicher Fabrikanten, Apotheker, Bergleute, Techniker, Ingenieure, Hüttenmänner und Chemiker ausgebildet wurden, und in welchem er zugleich seine eigenen Untersuchungen anstellte. Die letzteren waren hier namentlich technologischer Art. Sie betrafen Broncen, Glasuren, Metalle (Darstellung reinen Mangans) u. A. Er hatte sich für die Giessversuche sogar einen eignen Giesser engagirt. Ziurek war es, der über die jetzt so gut gelungenen farbigen, wetterfesten Emaillen die ersten Versuche für den weitbekannten March anstellte.

In dieser Zeit entstanden denn auch seine »Technologischen Tabellen und Notizen zum Gebrauche im Fabriken-, Handels-, Gewerbe- und landwirthschaftlichen Verkehre. Braunschweig, Vieweg 1865«, ein mit grossem Fleisse ausgearbeitetem Werk; ebenfalls das erste seiner Art.

Da Ziurek jedoch wegen der mannichfachen Verdienste, welche er sich während seiner langen pharmaceutischen Laufbahn erworben — er war jetzt bereits 42 Jahr alt — 1863 die Concession zur Errichtung einer Apotheke in der Schönhauser-Allee erhielt, errichtete er in dem Hause 172 eine solche, kaufte auch No. 171 dazu, baute beide um und verlegte auch das chemische Institut nach der Schönhauser-Allee. Die am 1. Juni 1864 eröffnete, vortrefflich eingerichtete Minerva-Apotheke, an deren Front er die Worte »in corpore sano mens sana« anbrachte, galt s. Z. als ein Musterinstitut ersten Ranges, wie aus einem Schreiben der vorgesetzten Behörde hervorgeht. Das chemische Institut erweiterte er erheblich, legte daneben eine Fabrik chemischer Präparate und eine solche photographischer (Albumin-) Papiere an und eröffnete in der Oberwall-Strasse ein Bureau, wo er täglich von 11—1 eine Sprechstunde für chemische und mikroskopische Expertise (auch Trichinenschau) ansetzte. Damals gleichfalls das erste seiner Art in Berlin.

Hier erreichte seine Arbeitsleistung ihren Höhepunkt. Die Bewältigung der Leitung dreier grosser Institute erforderte in der That eine Riesenkraft. Die Nacht diente ihm nur dazu den Arbeitsplan für den kommenden Tag zu entwerfen. Man kann sich nur schwer einen Begriff davon machen, was Ziurek damals an Arbeit leistete. Schliesslich war es aber selbst seiner Riesenarbeitskraft unmöglich alles zu bewältigen, namentlich da sich auch der Aerger täglich häufte. Er verkaufte 1866 die Apotheke, gab die Fabrik photographischer Papiere und das Bureau ganz auf und widmete sich ganz seiner Lieblingsbeschäftigung, der analytischen Chemie. 1868 verlegte er das Chemische Institut nach Oranienstrasse 127, wo es noch

heute liegt. Die Untersuchungen im Institut umfassten alle Gebiete der Praxis: Nahrungsmittel, Gebrauchsgegenstände, Hütten- und landwirtschaftliche Products, Metalle — er controllirte beispielsweise 10 Jahre hindurch den Bleihandel zwischen Europa und Amerika — Fabrikproducts, Zucker, Wein, Oele, Boden, Luft, Wasser. 1869 erschien von ihm »Die Brunnenwässer, Wasserläufe und Bodenverhältnisse Berlins« (im Auftrage des Polizeipräsidioms). Im Allgemeinen war er nicht sehr zu Publicationen geneigt, in den letzten Jahren hat er fast gar nichts mehr publicirt.

Viele kleinere Ansätze finden sich in Gesellschaftsschriften zerstreut, er hat sie nicht einmal aufgehoben. Die 27 Bände seiner leider unpublicirt gebliebenen Arbeitsjournale enthalten eine Fülle wissenschaftlichen Materials.

Als gerichtlicher Experte war er fortwährend auf Reisen, da er, für die ganze Monarchie vereidigt, auch von überall her mit Untersuchungen beauftragt wurde. Besonders in West- und Nordwestdeutschland war er häufig, aber auch nach London und Petersburg wurde er mehrmals gerufen. In den letzten Jahren, wo er zusehends alterte, hat er auch hier jüngern Kräften gern und ohne Murren das Feld geräumt. Als Experte zeigte er sich stets human. Eine Leichenuntersuchung ergriff ihn stets auf's tiefste und Tag und Nacht war sein Denken und Trachten auf den Fall gerichtet, stand doch meistens Gut und Leben auf dem Spiel. Manche Nacht verbrachte er deshalb schlaflos. Er hat in unzähligen schweren Kriminalfällen als Sachverständiger fungirt. Seine Glanzperiode waren auch hier die siebziger Jahre.

Seine Stärke lag im Gutachten, auf dessen Ausarbeitung er die allergrösste Sorgfalt verwendete, selbst wenn es sich um ganz kleinliche Dinge handelte. Sein Wunsch war stets darauf gerichtet, dass die Abfassung von Gutachten auf den Universitäten gelehrt werden möchte, da gerade hierin so viele Experten unerfahren sind. Seine klaren, übersichtlichen, unter Vermeidung jeden Raisonnements, rein sachlichen und den Kern der Sache treffenden Gutachten, an denen er tagelang arbeitete, waren oft Meisterstücke. Sie sind selten oder niemals angefochten worden und dies war sein grösster Stolz. Im Uebrigen widerstrebte es ihm, offenkundige Ehren anzunehmen, er lehnte jederzeit alle Ovationen ab, wie er auch alle ihm angebotenen Ehrenstellen stets ausschlug. Offenbar als Anerkennung für ausgedehnte Trinkwasseruntersuchungen in den Berliner Kasernen erhielt er 1874 den Kronenorden. Sein Lieblingswunsch war, sich ganz wissenschaftlichen Untersuchungen hingeben zu können. Selbst in der Zeit, wo er sehr beschäftigt war, hatte er stets eine oder die andere rein wissenschaftliche Untersuchung vor; wie denn auch seine

schöne Bibliothek, für die er selbst in den Zeiten der bittersten Noth etwas zu erübrigen wusste, ihm allezeit an's Herz gewachsen war.

Wenn Jemand seinen Rath und seine Hülfe brauchte, so klopfte er niemals vergeblich an seine Thür. Wie unzählig Vielen hat er im Leben »eine Position gemacht«, wie er zu sagen pflegte. Selten verliess Jemand sein schönes, mit den überlebensgrossen Büsten der bedeutendsten Naturforscher aller Zeiten geschmücktes Arbeitszimmer oder den weinlaubumrankten geschlossenen Balkon ohne reich belehrt zu sein.

Vielen hat er durch richtige Fingerzeige oder wirkungsvolle Empfehlungen geradezu die Existenz begründet. Sehr charakteristisch für ihn ist es auch, dass er in den Listen unzähliger katholischer, protestantischer und jüdischer Unterstützungs- und Wohlthätigkeitsanstalten als Mitglied fungirte.

In den letzten Jahren, wo er schon leidend war, zog er sich mehr und mehr von der Oeffentlichkeit zurück. Er ergab sich förmlich der Einsamkeit. Er ist seinem einzigen Sohne, auf den er alle seine Hoffnungen gesetzt und der vor Kurzem starb, in wenigen Wochen gefolgt.

A. Tschirch.

WILHELM LA COSTE.

Wilhelm La Coste ist am 7. Februar 1854 als Sohn des damaligen Grossherzogl. Badischen Hofgerichtsrath August La Coste in Bruchsal geboren. Er gehört zu der grossen Zahl derjenigen Chemiker, deren Vorschule die Pharmacie war, der er sich zur Befriedigung seiner schon früh hervortretenden Neigung für die Naturwissenschaften zuwandte. Nachdem er zuerst in Bruchsal die Volksschule und nach Versetzung seines Vaters nach Karlsruhe im Jahre 1864 das dortige Gymnasium besucht hatte, trat er als Lehrling in die Apotheke des Hrn. Vulpinus in Boxberg, später in die Schrickel'sche Hofapotheke in Karlsruhe ein und conditionirte nach wohlbestandenem Lehrlingsexamen in verschiedenen Orten Badens. Bei seinen nachfolgenden Studien am Polytechnicum zu Karlsruhe, die er im Jahre 1876 begann, zog er meine besondere Aufmerksamkeit durch seinen grossen Fleiss und seine besondere Begabung für die Chemie auf sich, so dass ich ihn veranlasste, nachdem er sein Staatsexamen als Apotheker im Frühjahr 1878 mit der besten Note bestanden hatte, seine chemischen Studien fortzusetzen. Er führte dann unter meiner Leitung die nähere Untersuchung der Phenylarsenverbindungen aus, deren Ausgangspunkt, das Phenylarsenchlorür, ich kurz vorher entdeckt hatte. Auf diese mit grosser Sorgfalt und bis ins kleinste ausgeführte Arbeit promovirte La Coste im Jahre 1879 mit Auszeichnung an der Universität Freiburg. Nachdem er dann kurze Zeit als Vorlesungsassistent bei meinem vor kurzer Zeit so früh verstorbenen Freunde Professor Birnbaum als Vorlesungsassistent fungirt hatte, ging er im Jahre 1880 mit mir nach Aachen, um dort seinen Lieblingswunsch, sich zu habilitiren und ganz der akademischen Laufbahn zu widmen, erfüllen zu können. In seiner Habilitationsarbeit griff er auf die aromatischen Arsenverbindungen zurück, indem er aus der Tolyarsinsäure durch Oxydation die Benzarsinsäure darstellte, aus der er durch Wassertritt die der Nitrobenzoësäure entsprechende Arsinobenzoësäure erhielt. Durch Reduction dieser Verbindungen wurden Derivate der arsenigen Säure und aus der Ditolyarsinsäure und dem Tritolyarsin Säuren

mit mehr Carboxylen erhalten. Alsdann wandte sich La Coste den Chinolinbasen zu, mit welchen er sich schon in Karlsruhe, als er als Vorlesungsassistent wirkte, zu beschäftigen angefangen hatte. Er hat bei der Untersuchung dieser Verbindungen namentlich gezeigt, dass bei der Darstellung von Chinolinderivaten nach der Skraup'schen Reaction nur Nitrobenzol als Oxydationsmittel nöthig, also die Anwendung der entsprechenden substituirten Nitrobenzole überflüssig ist. Auf diese Weise erhielt La Coste Bromchinolin, Monobromnitrochinolin, Mononitrochinolin, Paraphenylchinolin u. a. Substanzen. Von besonderem Interesse erwies sich das Verhalten des Metanitranilins, indem dies bei der Skraup'schen Reaction nicht Metanitrochinolin sondern Phenantrolin und Oxyphenantrolin lieferte. Ausserdem habe ich als ausführliche, völlig durchgeführte Arbeiten die Untersuchung des Paraphenylchinolins, die La Coste in Gemeinschaft mit Sorger, die der Monochlorchinoline die er in Gemeinschaft mit Bodewig ausführte, hervor. Mit mir zusammen veröffentlichte La Coste eine Untersuchung über Phenoxyldiphenylphosphin und über die Valenz des Phosphors, die auf eine theoretisch unanfechtbare Weise die Pentavalenz des Phosphors feststellte. Bei der Beschaffung des zu dieser Untersuchung nöthigen Phosphenylchlorides zeigte La Coste wieder sein hervorragendes experimentelles Geschick, indem er den nicht sehr einfachen Phosphenylapparat in vielen Einzelheiten dergestalt zu verbessern verstand, dass die Herstellung dieses Chlorides wesentlich erleichtert und die Ausbeute an demselben auf 2—2½ kg pro Tag gesteigert wurde. In naher Beziehung zu dieser Arbeit steht die in der letzten Zeit vor seinem Tode von ihm ausgearbeitete Methode zur Dampfdichtebestimmung im luftverdünnten Raum, deren Anwendung namentlich bei schwerflüchtigen Körpern noch manches interessante Resultat erhoffen lässt. Auch schriftstellerisch war La Coste thätig, indem er seit einiger Zeit mit an dem grossen Lehrbuch der organischen Chemie von Kekulé arbeitete und bereits das umfangreiche Capitel der einbasischen aromatischen Oxy Säuren im Manuscript vollendet hatte.

Als er gerade in Begriff war die beiden von ihm zuerst entdeckten so interessanten isomeren Metamonochlorchinoline näher zu untersuchen, wurde er von einer in Aachen damals vorbereiteten Krankheit, dem Flecktyphus ergriffen, dem er in wenigen Wochen erlag, trotzdem die Krankheit in den letzten Tagen eine günstigere Wendung genommen hatte. Er starb am 16. December 1885.

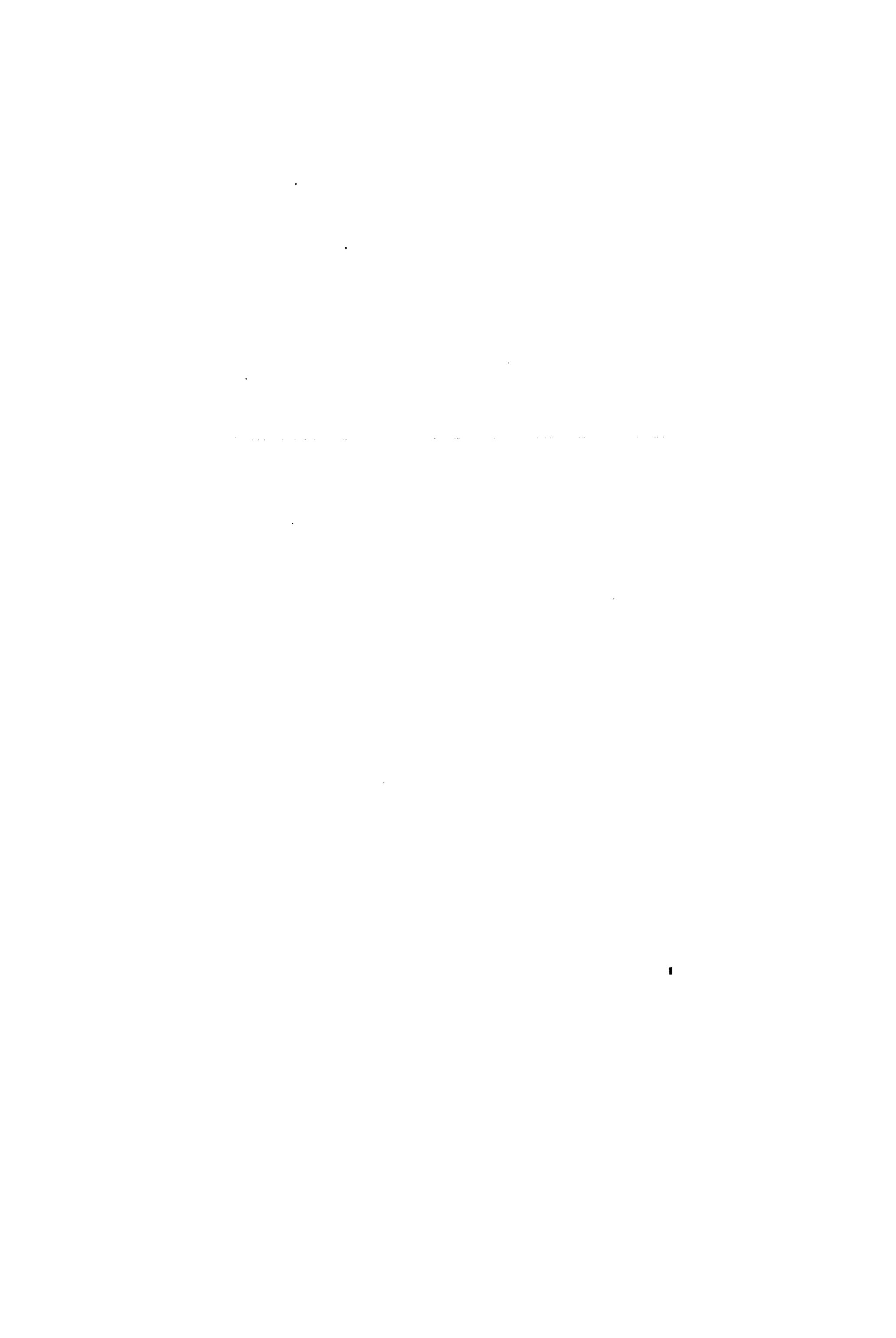
La Coste war als Mensch wie als Lehrer von seinen Freunden und Schülern hochgeschätzt und hat bei allen ein bleibendes Andenken hinterlassen. Als Forscher war er vor allen der sorgfältige und exacte Arbeiter, dessen Angaben unbedingtes Zutrauen verdienen. Die Wissenschaft hat an den so früh Dahingegangenen eine viel ver-

sprechende Kraft, die Hochschule einen ausgezeichneten Lehrer verloren. Sein eifriges Streben und rastloses Arbeiten ohne Schonung seines nicht sehr starken Körpers haben wohl mit zu seinem frühen Ende beigetragen.

Verzeichniss der von W. La Coste veröffentlichten Arbeiten.

W. La Coste und A. Michaelis: Ueber Tolyarsenverbindungen, diese Berichte 1878, 1883. Ueber aromatische Arsenverbindungen, Ann. Chem. 201, 184 — 261. — W. La Coste: Ueber Arsino-benzoësäure, diese Berichte 1880, 2176. Ueber Benzarsinsäuren und deren Derivate, Ann. Chem. 208, 1 — 36. Ueber Bromderivate des Chinolins, diese Berichte 1881, 915. Das Verhalten der Additionsproducte von Chinolin und Halogenalkylen gegen Silberoxyd, diese Berichte 1882, 186. Ueber die aus den Additionsproducten von Chinolin und Halogenalkylen entstehenden Basen (Erwiderung gegen Herrn Claus), daselbst S. 809. Zur Kenntniss der Halogenderivate des Chinolins, daselbst S. 557. Ueber Bromchinolinsulfosäuren, daselbst S. 1910. Ueber Nitro- und Amidobromchinolin, daselbst 1918. Ueber das Verhalten der Mono-Nitraniline bei der Chinolinreaction, diese Berichte 1883, 669. — La Coste und J. Bodewig: Ueber *m*-Chlorchinolin, diese Berichte 1884, S. 926. — La Coste und C. Sorger: Ueber Para- und Orthophenylchinolin, Ann. Chem. 230, 1—42. — La Coste und J. Bodewig: Ueber Methylformyl-*o*-amidochlorbenzoësäure und Methylpsendochlorisatin aus *m*-Chlorchinolinmethyljodid, diese Berichte 1885, 428. — La Coste: Ueber Jodchinolin, daselbst S. 780. — A. Michaelis und W. La Coste: Ueber Phenoxyldiphenylphosphin und einige Derivate desselben, daselbst S. 2109. Ueber die Valenz des Phosphors, daselbst S. 2118. — La Coste: Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte hoch siedender Substanzen im luftverdünnten Raum, daselbst S. 2122. Ueber *m*-Chlorchinolin, daselbst S. 2940. Verfahren zur Darstellung von Chinolindisulfonsäuren, Oxychinolindisulfosäuren und Dioxychinolinen, D. R.-P. No. 29920 vom 20. April 1884, diese Berichte 1885, III, S. 12. — W. La Coste und F. Valeur: Ueber Chinolindisulfonsäuren und Derivate derselben, diese Berichte 1886, 946 und 1887, 95 (nach dem Tode von La Coste von F. Valeur veröffentlicht).

A. Michaelis.



Autorenregister.

a hinter den Zahlen bedeutet Band I,
b » » » » » » II,
R. u. P. » » » » » » III.

A.

- Abeles, M., Glycogengehalt verschiedener Organe im Coma diabeticum 358 *R.*
- Abrahall, J., Ueber Phenylsulfonsäureanhydrid 603 *R.*
- Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Combination von Tetrazoditoyl mit α - und β -Naphtylamin oder deren Mono- und Disulfosäuren 473 *P.*
- Adam, P., Einwirkung einiger organischer Chloride auf Diphenyl bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid 672 *R.*
- Adriaen, Ueber Piliganin, das Alkaloid einer brasilianischen Licopodiaceae 493 *R.*
- Aeby, Chr., Die Herkunft des Pigmentes im Epithel 175 *R.*
- Ahrens, F., Ueber Derivate der Terephtalsäure 1634*a.*
- Albertoni, P., Ueber die Wirkung des Traubenzuckers auf den Blutdruck und auf die Harnabsonderung 70 *R.*
- , und Fizzoni, G., Ueber die Folgen der Exstirpation der Schilddrüse 358 *R.*
- , Pisenti, G., Das Aceton in Bezug auf die Nierenveränderungen beim Diabetes 462 *R.*
- Albitzky, A., und Nikoljsky, W., Ueber das Oxydationsproduct des aus dem Allyldimethylcarbinol entstehenden Kohlenwasserstoffs $C_{12}H_{20}$ 57 *R.*
- Alen, J. E., Ueber die α -Oxazonaphthalin- α -sulfonsäure 214 *R.*
- Alexeev, W., Ueber die katalytische Wirkung des Glases 812*a*; Eine neue Einrichtung zur Bestimmung des Wärmewerthes der Steinkohlen im Calorimeter 1557*a.*
- Alexejeff, P., Ueber die Constitution der Nitroverbindungen der Fettreihe 874 *R.*; Ueber Lösungen 428 *R.*
- Alibegoff, G., Ueber Uranverbindungen 664 *R.*; Trennung des Uraus von den alkalischen Erden und Alkalien und Bestimmung desselben 665 *R.*
- Allain-le-Canu, J., Ueber eine Verbindung von Essigäther mit Magnesiumchlorid 164 *R.*
- , S., Chemische und thermische Untersuchung der Phenolsulfosäuren, Paraphenolsulfosäure 733 *R.*
- Allan, E. C., und F. M., Essigsäure 274 *P.*
- Allen, A. H., Ergänzende Bemerkung auf die Nierenveränderungen beim Diabetes 462 *R.*

- kungen über die Methoden zur Prüfung der Oele 588 R.
- Allihn, F., Rückflusskühler für analytische Extractionsapparate 321 R.
- Amagat, E. H., Ueber das Atomvolumen des Sauerstoffs 479 R.
- Amat, L., Pipette zur Dichtigkeitsbestimmung 434 R.
- Amsel, H., und Hofmann, A. W., Ueb. ein amidirtes Benzylamin 1284a.
- Amthor, C., Zur Glycerinbestimmung im Wein 368 R.
- Anderson, Chr. P., Seife, um befleckte oder verschossene Kleidungsstücke zu reinigen und denselben die ursprüngliche Farbe wiederzugeben 637 P.
- André, G., Ueber einige Verbindungen des Acetamids mit Metallchloriden 97 R.; Sprengstoff und Patronen 125 P.; Wirkung des Ammoniaks und Wassers auf Chloroform 236 R.; Einwirkung des Wassers und Ammoniaks auf Methylenchlorid 682 R.
- , s. a. Berthelot.
- Andreasch, R., Beiträge zur Kenntniss der Sulphydantoine 14 R.; Ueber die Chloressigsulfonsäure und einige andere halogen-substituirte Sulfonsäuren 486 R.
- Andresen, M., Safranin und Methylblau 2212b.
- Andrews, C., s. Norton, L.
- Anonyme Actien-Gesellschaft des Silber- und Bleibergwerks Friedrichsseggen bei Oberlahnstein, Verfahren der Darstellung von Zink- und Mangansulfat aus einem Gemenge von Spathisenstein und Zinkblende 632 P.
- Anschütz, R., Ueber die Bildung des Aethyloxalsäurechlorids 2158b; Beiträge zur Kenntniss der Wirkung des Aluminiumchlorids 744 R.
- , und Evans, P. Norman, Beitrag zur Kenntniss der Chlorverbindungen des Antimons 1994b.
- Anschütz, R., u. Heusler, F., Ueber die schrittweise Amidirung von mehrfach nitrirten aromatischen Substanzen mittelst Zinnchlorür 2161b.
- , und Romig, Eug., Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf das unsymmetrische Diphenyläthan 674 R.
- , und Schönfeld, F., Ueber Alkyloxalsäuren und die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Alkyloxaläther 1442a.
- Archarow, J., Ueber die physiologischen Wirkungen des chlorwasserstoffsäuren u. bromwasserstoffsäuren Coniins auf den thierischen Organismus 846 R.
- Archbutt, L., Ueber einige Punkte in der Prüfung der Oele 588 R.
- Armstrong, H. E., Die Theorie von der Wechselwirkung des Kohlenoxydes, Wassers und Sauerstoffes: eine Bemerkung zu Dixon's Untersuchung über die Wirkung des Kohlenoxydes auf Wasserdampf 159 R.; Elektrolytische Leitung in Beziehung zur Molecularzusammensetzung, Valenz und die Natur der chemischen Vorgänge 428 R.
- , und Miller, A. K., Die Zersetzung und Bildung von Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen. I. Die Producte der Gasbereitung aus Petroleum 243 R.
- Arnaud, A., Untersuchungen über die Zusammensetzung des Carotins, seine chemische Natur und Formel 492 R.; Ueber die Anwesenheit des Cholesterins in der Carotte; Untersuchungen über diesen unmittelbaren Bestandtheil 492 R.
- Arnell, K., Einwirkung der Schwefelsäure auf β -Monochlornaphtalin 214 R.
- Arnold, C., Zur Kjeldahl'schen Methode der Stickstoffbestimmung 368 R.; Die allgemeinere Anwendbarkeit der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungs-Methode 852 R.

- Aronsohn, Ed., und Sachs, J., Die Beziehungen des Gehirns zur Körperwärme und zum Fieber 509 R.
- Aronson, Ed., Experimentelle Untersuchungen zur Physiologie des Geruchs 795 R.
- , Hans, Ueber Apnoe bei Kaltblütern und neugeborenen Säugthieren 413 R.
- Arth, M. G., Studien über einige Derivate des Menthol 436 R.; Ueber zwei Eigenschaften von Urethanen der Fettreihe 338 R.
- Asbóth, A. v., Ueber allgemeine Anwendung der Kjeldahl'schen Methode der Stickstoffbestimmung 367 R.
- Aschan, K. A., Ueber das Verhalten des Phosphorwasserstoffgases gegen einige Quecksilberverbindungen 160 R.
- , Ossian, Ueber die Einwirkung von Rhodanammium auf *o*-Phthal säure 1398 a.
- , Ueber freie Phthalaminsäure 1401 a.
- Aston, Emily, und Pickering, Spencer Umfreville, Ueber gemischte Doppelsulfate 283 R.
- Athanasesco, Untersuchungen über einige krystallisirte basische Sulfate 660 R.
- Atkinson, R. W., Eine volumetrische Methode zur Bestimmung der Thonerde 221 R.
- Atterberg, A., Die schwedische Methode zur Untersuchung arsenikhaltiger Gegenstände 267 R.
- Aubin, E., s. Müntz, A.
- Austen, P., und Smith, F. S., Ueber Dinitrosulfoeyanbenzol 546 R.
- Azenfeld, D., Ueber eine neue Eiweissreaction 186 R.; Die Wirkung der Halogene auf das Hämin 578 R.
- B.**
- Bach, S., s. Leuckart, R.
- Backelandt, Leo, Ueber die Oxydation der Chlorwasserstoffsäure unter dem Einfluss des Lichtes 432 R.; Ueber eine neue Methode der Trennung und Bestimmung des Cadmiums und des Kupfers 465 R.
- Bade, H. C., Verfahren zur Herstellung eines Feuerlöschmittels 275 P.
- Badische Anilin- und Soda fabrik, Verfahren zur Darstellung von gelben bis orangerothern Farbstoffen durch Condensation von Hydrazinen mit Dioxyweinsäure 74 P.; Verwendung von Thiodiphouylamin und dessen Methyl- und Aethylderivaten bei dem im Patent No. 27789 geschützten Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen 640 P.; Verfahren zur Darstellung von Farbstofflösungen und Druckfarben aus den basischen Anilinfarbstoffen unter Anwendung von Acetinen, Acetochlorhydrinen und Chlorhydrinen des Glycerins 724 P.
- Baessler, P., Die Assimilation des Asparagins durch die Pflanze 848 R.
- Baeyer, A., Ueber das Trioxim des Phloroglucins 159 a; Ueber den Succinylobernsteinsäureäther 428 a; Ueber die Constitution des Benzols 1797 a; Ueber ein Condensationsproduct von Pyrrol mit Aceton 2184 b; Polymerisation der Propargylsäure 2185 b; Ueber den Schmelzpunkt des Phloroglucins 2186 b.
- Bailey, G. H., Analyse eines Koppits 319 R.; Ueber eine Methode, Zirkon abzuscheiden und zu bestimmen 319 R.; Methode zur Trennung und Bestimmung des Zirkoniums 366 R.; Notizen über eine Analyse des Koppits 366 R.; Eine Methode zur Trennung und Bestimmung des Zirkoniums 881 R.
- Bakhuis-Roozeboom, W. H., Dissociation des Hydrates $HBr + 2H_2O$ 90 R.; Die Dissociation flüssiger Verbindungen und das Gesetz von Debray und Wiedemann. Dissociation der Verbindung $NH_4Br + 3NH_3$ im festen und im flüssigen Zustande. Löslichkeit des Chlors

- in Chromoxychlorid. Löslichkeit des Stickoxyds in Brom 196 R.
- Balbiano, L., Untersuchungen über die Camphergruppe 558 R.
- Balling, C. A. M., Gewinnung des Antimons in Hochöfen 7 P.
- Bamberger, Eug., Ueber das Verhalten der Anisole bei höherer Temperatur 1818 a; Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf *o*-Nitrobenzylchlorid 2635 b; Ueber die Jodäthylate des Sparteins 758 R.
- , und Philipp, M., Ueber das Pyren 1427 a, 1995 b, 3036 b.
- Bandrowski, E. v., Ueber die Oxydation des Diphenylamins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung 754 R.
- Bang, A. F., und Ruffin, M. Ch. A., Verfahren und Apparat zur Entfesselung des Rohspiritus mittelst Kohlenwasserstoffe 892 P.
- Bannow, A., Ueber reine Buttersäure 2552 b.
- Baratajew, S., Ueber die Reaction von Allyljodid mit Aethyljodid und Zink auf den Oxalsäureäthylester 58 R.; Untersuchung der Methoxydiallylessigsäure 58 R.
- , und Saytzew, A., Ueber die Einwirkung von Aethyljodid und Zink auf das Diäthylketon (Synthese des Triäthylcarbinols) 60 R.
- Barbier, P., und Roux, L., Wirkung der Wärme auf die Ketone 682 R.
- Barlow, W., Eine Theorie über den Zusammenhang zwischen der Krystallform und der Atombauzusammensetzung chemischer Verbindungen 201 R.
- , John James, Eine neue Methode zur Fällung und Bestimmung des Mangans, sowie indirect des Eisens, mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd 219 R.; Ueber einen neuen Schwefelwasserstoffgasapparat 434 R.
- Barnes, A., s. Kayser, A.
- Barr, A., Ueber das Verhalten einiger Harnstoffe der aromatischen Reihe bei höherer Temperatur 1765 a.
- Barth, M., Die Glycerinbestimmung bei der Weinanalyse 415 R.
- Bartoli, A., und Papasogli, G., Bemerkungen zu Millot's Notiz: »über die Oxydationsproducte der Kohle bei der Elektrolyse einer ammoniakalischen Lösung 169 R.; Ueber die Oxydation der verschiedenen Kohlearten mittelst der unterchlorigsauren Alkalien und über die so erhaltenen Oxydationsproducte. Neuer Beitrag zur Geschichte des Kohlenstoffs 249 R.; Elektrosynthese einiger neuer interessanter Verbindungen erhalten aus dem Mellogen durch unvollständige Oxydation 250 R.
- , und Stracciati, E., Die physikalischen Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n+2}$ des Pennsylvanischen Petroleums 249 R.
- Bartsch, Ch. A., Ausflussrohr mit Ausgleichgefäß an Concentrationsgefässen für Schwefelsäure 516 P.
- Bary, W. de, Beitrag zur Kenntniss der niederen Organismen im Mageninhalt 580 R.
- Baubigny, H., Ueber die Verwandlung der Amide in Amino 679 R.
- Baudot, Frau, geb. Jollet, Anne, Behandlung roher Fettsäuren mit Alkali an Stelle des Auspressens zur Entfernung der Oleinsäure 802 P.
- Bauer, A., und Hazura, K., Untersuchung über die Hanfsäure 745 R.
- , F., s. Elbs, K.
- , H., s. Staedel, W.
- , R. W., Ueber die Arabonsäure und die aus Lichenin entstehende Zuckerart 603 R.
- Baum, J., Oxydationsproducte des Coniins 500 a; Eine einfache Methode zur künstlichen Darstellung von Hippursäure und ähnlich zusammengesetzten Verbindungen 307 R.
- Baumann, A., Ueber die Bestim-

- mung des im Boden enthaltenen Ammoniakstickstoffes und über die Menge des assimilirbaren Stickstoffes im unbearbeiteten Boden 356 R.
- Baumann, E., Ueber die Verbindungen der Aldehyde und Ketone mit Mercaptanen 2803 b; »Ueber Disulfone« 2806 b; Ueber eine einfache Methode der Darstellung von Benzoësäureäthern 3218 b; Die aromatischen Verbindungen im Harn und die Darmfäulniss 563 R.
- s. a. Escales, R.
- Bayer, K. J., Eine neue Bestimmung der Thonerde 38 R.; Zur Bestimmung der Thonerde durch Titration 629 R.
- Baylay, T., Ueber die Bestimmung salpetriger Verbindungen im Vitriol 222 R.; Ueber einen Fehler bei der nitrometrischen Probe von Vitriol 466 R.; Ueber den Irrthum in der Nitrometeruntersuchung 669 R.
- , W., s. Remsen, I.
- Beck, P., s. Will, W.
- Becker, F., Schiesspulver 421 P.
- s. Englert, R.
- , G. F., Ein neues Gesetz der Thermochemie 195 R.
- Beckmann, E., Zur Kenntniss der Isonitroverbindungen 988 a; Darstellung von Knallquecksilber sowie salzsaurem Hydroxylamin und sichere Aufbewahrung des letzteren 993 a; Ueber die Vitali'sche Reaction zum Nachweise des Atropins 589 R.; Ueber die Endreaction mit Fehling'scher Lösung 850 R.
- Beckurts, H., Ueber die durch Chlorjod und Bromjod bewirkte violette Färbung der Stärkolösung 415 R.; Gehalt des Salpeters an chlorsaurem Salz 466 R.; Ueber die quantitative Bestimmung der Carbonsäure als Tribromphenol 715 R.; Ueber die Bestimmung des Phenols in der rohen Carbonsäure 716 R.; Ueber die Gehaltsprüfung von Acidum carbolicum liquifactum 717 R.
- Behrend, R., Ueber die Condensation von Körpern der Harnstoffgruppe mit Acetessigäther 219 a; Versuche zur Synthese von Körpern der Harnsäurereihe (II) 102 R.; Ueber das Verhalten von substituirten Harnstoffen gegen Acetessigäther 395 R.; Ueber eine neue Bildungsweise der Dibrom- und Dichlorbarbitursäure 827 R.
- Behrens, E. A., Apparat und Gebrauchswise desselben zum Bleichen und Raffiniren von Harzen und ähnlichen Stoffen 473 P.
- , Th. A., Neue Methode zur mikroskopischen Mineralanalyse 631 R.
- Bein, S., Eine neue indirecte Fluorbestimmung 366 R.; Ueber die quantitative Abscheidung und Bestimmung des Zinks 464 R.
- Beins, H., und J. F., Kohlensäure 885 P.
- Bell, L., Die optischen Eigenschaften der Aepfel- und Weinsäure 678 R.
- Bellmann, T. s. Meyer, E. von.
- Belloni, C. s. Menozzi, A.
- Benckiser, T. s. Nietzki, R.
- Bender, C. J., Ueber das wirksame Princip der Herbstzeitlose, dessen geeignetste Darstellung, Eigenschaften und Reactionen 105 R.; Ueber krystallisirtes Akonitin 170 R.
- , F., und Schultz, G., Ueber Diamidostilben und Diamidostilbendisulfosäure 3234 b.
- , Georg, Ueber Kohlensäureäther 2265 b, 2950 b; Ueber substituirte Chlorstickstoffe 2272 b.
- Bendix, J. s. Eisenmann, R.
- Bensemman, R., Zur Bestimmung des Extractes und Glycerins im Wein 369 R.
- Berdez, J., und Nencki, M., Ueber die Farbstoffe der melanotischen Sarkome 607 R.
- Berg, A. s. Klein, D.
- , Carl, Verfahren zur Herstellung von Kupferröhren ohne Naht. Fulz

- oder Löthung und ohne Giessen und zur Herstellung solcher Kupferwalzen für Kattundruckerei, Papierfabrikation etc. 799 P.
- Berg, P. von, Ueber die Trennung des Zinks von Eisen, Kobalt und Nickel 849 R.
- Berger, Carl, Herstellung eines Entfärbungs- und Desinfectionsmittels aus Grudokoks 225 P.
- Berlinerblau, Joseph, Ueber ein Homologes der Rhodaninsäure 124a.
- Berrington, A. T. D., und Parry, J., Kohlenoxyd 188 P.
- Berthsen, A., Zur Constitution der Safranino 2690b; Ueber eine bei dem Durchleiten von Anilindampf durch glühende Röhren entstehende, dem Benzidin isomere Base 420a; Eine neue Synthese des Thiodiphenylamins 3255b; Ueber pyrogene Bildung des Phenazins 3256b.
- , und Osann, A., Notiz über die Krystallform einiger Acridinabkömmlinge 425a.
- , und Schweitzer, H., Das Phenazin (Azophenylen) als Muttersubstanz von Farbstoffen 2604b.
- , und Semper, A., Ueber das Juglon 164a.
- Berthelot, Untersuchungen über das Antimonsulfür 129 R.; Ueber die verschiedenen Zustände des Antimonsulfürs 129 R.; Ueber die reciproken Wirkungen und die Gleichgewichterscheinungen zwischen Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und den entsprechenden Antimonverbindungen 129 R.; Ueber den organischen Kohlenstoff der Erdböden, welche freien Stickstoff fixiren 335 R.; Bemerkungen über die Zersetzung der Ammoniaksalze durch Basen und Metalloxyde 478 R.; Untersuchung über die Zuckerreaction 747 R.; Thermische Untersuchungen über die Reactionen zwischen Ammoniak und Magnesiumsalzen 866 R.
- Berthelot u. André, Bemerkungen über d. Gehalt u. die Bestimmung des Ammoniaks im Boden 336 R.; Ueber die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Regenwassers 336 R.; Ueber die Bildung der Oxalsäure in Pflanzen. Studie über Rumex acetosa (Sauerampfer) 400 R.; Ueber die Bildung der Oxalsäure in Pflanzen. Verschiedene Pflanzen 400 R.; Bemerkung über die Bestimmung des Ammoniaks im Boden 484 R.; Ammoniak in dem Erdboden 713 R.; Ueber die Austreibung des Ammoniaks durch andere Basen und über seine Bestimmung 713 R.; Ueber die Austreibung des Ammoniaks durch andere Basen und über seine Bestimmung in den Erden 714 R.; Untersuchungen über die Spannung des trockenen Ammoniumbicarbonates 809 R.; Untersuchungen über die durch Wasser hervorgerufene Zersetzung des Ammoniumbicarbonates u. über die Diffusion seiner Bestandtheile durch die Atmosphäre 810 R.
- , und Vieille, Ueber die Verbrennungs- und Bildungswärme fester Kohlenwasserstoffe 428 R.; Verbrennungs- und Bildungswärme von Zucker, Kohlehydraten u. verwandten mehrwerthigen Alkoholen 477 R.
- Bertoni, G., Untersuchungen über Aetherbildung durch doppelte Umsetzung. Bildung der wahren Nitrosoäther des Aethylenalkohols und des Trimethylcarbinols 98 R.; Beitrag zum Studium der Aetherbildung durch doppelte Umsetzung. Bildung des Nitrosoäthers des Allylalkohols 98 R.; Neue Thatsachen über die Aetherbildung durch doppelte Umsetzung (Vorlesungsversuch) 822 R.
- Bost, T. F., Masse zum Ersatz von Elfenbein und zu wasserdichten Ueberzügen 126 P.

- Bettelli, C. s. Pesci, L.
 Bevan, E. s. Cross, C.
 Beyer, C., Ueber α - γ -Dimethylcholin und die Synthese des Cincholidins und des γ -Phenylchinaldins 344 R.
 Bichat, E., Ueber die Spaltung der durch Ausgleich optisch inactiven Substanzen 300 R.
 Bidet, A., Continuirliche Darstellung von Sauerstoff mittels Chlorkalk und Kobaltoxyd 210 R.: 235 R.
 Biedermann, A., Ueber Thiophenolaldehyd und die dem Benzylalkohol entsprechende Verbindung der Thiophenreihe 636 a; Ueber das Thiophenol und das α -Naphtol der Thiophenreihe 1615 a; Weitere Mittheilungen über Thiophenolaldehyd 1853 a;
 —, und Jacobson, P., Ueber eine dem Naphtalin entsprechende Verbindung der Thiophenreihe 2444 b.
 —, J., Ueb. Paraoxybenzylalkohol 2373 b.
 Biedert, J., Erwiderung 115 R.
 Bielefeld, A., in Firma Gebrüder Bielefeld, Verfahren zur Trennung und Wiedergewinnung thierischer Fasern, welche mit Pflanzenfasern verunreinigt sind, mittels Fluorwasserstoffsäure 722 P.
 Bikfalvi, K., Darstellung der Häminkrystalle mittelst Brom- und Jodsalzen. Brom- und Jodhämatin 578 R.
 Billwiller, J. S., Verfahren zum Gerben von Häuten, indem man dieselben vor dem Durchgerben mit vegetabilischen Gerbstoffen, mit Lösungen von Thonerdesulfat und Natriumbicarbonat behandelt 521 P.
 Bischoff, C. A., β -Benzoylisobornsteinsäure 95 a.
 —, und Raeh, C., Ueber Hydroprocinchonsäure (s. Dimethylbornsteinsäure) 683 R.
 Bizzozero, G., Ueber das constante Vorkommen von Bacterien in den Lymphfollikeln des Kaninchendarms 462 R.
 Bladin, J. A., Ueber Verbindungen, welche sich vom Dicyanophonylhydrazin ableiten. III. 2598 b.
 —, s. a. Widman, O.
 Blake, J., Ueber die physiologische Wirkung der Lithium-, Rubidium- und Kaliumsalze 107 R.; Ueber die Beziehung der physiologischen Wirkung der Alkalimetalle zu ihren chemischen Eigenschaften 578 R.
 Blarez, Ch., Acidimetrische Bestimmung der Schwefligsäure 710 R.; Ueber die Bestimmung der absoluten Acidität der Flüssigkeiten im Organismus und über einige Erscheinungen, welche die Sättigung der Phosphorsäure betreffen 711 R.; Sättigung der normalen Arsensäure durch Kalk- und Strontianwasser 811 R.; Sättigung der normalen Arsensäure durch Barytwasser 811 R.
 —, und Deniges, G., Reaction zur Unterscheidung der aus den Steinkohlen stammenden Farbstoffe von vegetabilischen 718 R.
 Bleibtreu, L., und Bohland, K., Ueber die Grösse des Eiweissumsatzes bei dem Menschen 573 R.
 Blix, M., Zur Beleuchtung der Frage, ob Wärme bei der Muskelcontraction sich in mechanische Arbeit umsetze 115 R.
 Block, J., und Tollens, B., Ueber die Methylhydroxyglutarsäure und die ihr entsprechende Lactonsäure 706 a.
 Blomstrand, C. W., Zur Frage über die Hainstädter Thone 389 R.
 Blondlot, R., Ueber die Wanderung des Kupfers durch eine Gasschicht und über die directe Verbindung des Kupfers mit Stickstoff 132 R.
 Bloxam, A. G., Ueber die Einwirkung von Kohlenoxyd auf die Chloride von Blei und Silber 9 R.
 —, C. H., Ueber die Entdeckung von Strontium 709 R.

- Bloxam, Ch., L., Ueber Chromphosphat 8 R.; Vorlesungsexperiment — die eisensauren Salze 742 R.; Ueber das Arsenat des Calciums und Ammoniums 811 R.; Ueber die Kalksalze der Arsensäure 811 R.
- , Popplewell, und Herroun, E. F., Jodalkohol 677 R.
- Blum, L., Directe Trennung des Mangans 850 R.
- Blumenthal, M., Verfahren zur Darstellung reiner, nicht organisirter Fermente 155 P.
- Blumsky, M., s. Julien, M.
- Blunt, Th. P., Specifisches Gewicht von krystallisirtem Strychnin 838 R.
- Blyth, A. W., Studien über Desinfectionsmittel nach neuen Methoden 463 R.
- Boas, J., s. Ewald, C.
- Boasson, Isaac Boas, Verfahren zur Herstellung von violetten und blauen schwefelhaltigen Farbstoffen aus Paraphonylendiamin und seinen Homologen 278 P.
- Bodländer, G., und Traube, J., Ueber die Unterscheidung von Eiweisskörpern, Leim und Peptonen auf capillarimetrischem Wege 1871a.
- Böhm, H., Verfahren zum Conserviren von Hefe 424 P.
- Boehm, R., Beiträge zur Kenntniss der Hutzpilze in chemischer und toxikologischer Beziehung 34 R.; Ueber das Vorkommen und die Wirkungen des Cholins und die Wirkungen der künstlichen Muscarine 37 R.
- , und Külz, E., Ueber den giftigen Bestandtheil der essbaren Morchel (*Helvella esculenta*) 412 R.
- Boessneck, P., Ueber die Condensation von Chloralhydrat mit tertiären aromatischen Aminen 365a. Ueber Acetylorthotoluyldiamin ($\text{CH}_3:\text{NH}_2:\text{NH}.\text{CO}:\text{CH}_3 = 1:3:4$) und Acetylazimidotoluol 1757a.
- Bohlandt, K., Ueber die Bestimmung des Stickstoffs und der Chloride im Hundekorn 571 R.
- Bohlandt, s. a. Bleibtreu, L.
- , s. a. Pflüger, E.
- Bohlig, E., Ueber die chemische Untersuchung der Biere im Allgemeinen und eine neue directe Bestimmungsmethode des Alkohols in gegohrenen Flüssigkeiten 351 R.
- Bolton, C. H., Peroxyde des Kaliums und Natriums; ein Vorlesungsversuch 538 R.
- Boltzmann, L., Ueber die von Pebal in seinen Untersuchungen über das Euchlorin verwendeten unbestimmten Gleichungen 200 R.; Zur Berechnung der Beobachtungen mit Bunsen's Escalorimeter 200 R.
- Bondzinsky, S., s. Ginsberg, J.
- Bongartz, J., Ueber Verbindungen der Aldehyde, Ketone und Ketonensäuren mit der Thioglycolsäure und der Thiacetsäure 1931 b; Ueber Aethenyltrisulfid 2182b.
- Bonhöffer, O., s. Lellmann, E.
- Bonnier, G., und Mangin, L., Ueber die Wirkung des Chlorophylls im Ultraviolett 107 R.
- Bornemann, E., Einwirkung von Hydroxylamin auf Zimmtaldehyd 1512a; Notiz über die Skraup'sche Chinolinsynthese 2377b.
- Bornträger, A., Ueber eine von O. N. Witt kürzlich beschriebene Filtrirvorrichtung 1690a; Kritik der directen Methoden zur Bestimmung der Weinsäure in Weihen und Weinsteinen 630 R.
- Borsche, G., und Blünjes, F., Darstellung von Kalium-Magnesiumpermanganat 859 P.
- Bosshard, E., s. Schulze, E.
- Botkin, S., Zur Frage über den Zusammenhang der physiologischen Wirkung mit den chemischen Eigenschaften der Alkalimetalle der ersten Gruppe nach Mendelejeff 578 R.

- Bourbouze, Ueber eine neue Aluminiumlegirung 482 R.
- Boucharlat, G., und Lafont, J., Ueber eine neue Synthese eines inactiven Borneols 141 R.; Ueber die Einwirkung der Essigsäure auf Terpentinöl R. 164; Bildung von einatomigen Alkoholen aus Terpentinöl 209 R.; Ueber die Synthese eines inactiven Terpinols 689 R.
- Bourgeois, E., s. Spring, W.
- , L., Ueber krystallisiertes Baryum- und Strontiumtitanat 667 R.
- Boutroux, Ueber eine saure Gährung der Glucose 347 R.
- Bouty, E., Ueber die elektrische Leitungsfähigkeit von Gemischen neutraler Salze 523 R.
- Bradley, Ch. Schanck, Elektrizitäts-Accumulator 270 P.
- , W. P., Ueber die Thiénylglyoxylsäure und deren Derivate 2115 b.
- Braun, F., Untersuchungen über die Löslichkeit fester Körper und die den Vorgang der Lösung begleitenden Volum- und Energieänderungen 865 R.
- Bredt, J., Aufspaltung des Lactonringes vermittelt Alkohol und Halogenwasserstoffsäuren 513 a; Ueber Acetylävalinsäure und die Constitution der γ -Ketonsäuren 834 R.
- Breyer, F., Verfahren zur Erzeugung sehr feiner Asbestfasern für Filter 884 P.
- Brieger, L., Ueber ein neues Krämpfe verursachendes Ptomain 3119 b; Ueber basische Producte in der Miesmuschel 585 R.
- Brierley, J. T., Ueber einige neue Vanadiumverbindungen 162 R; Ueber einige neue Vanadinverbindgn. 366 R.
- Brin, L. Quentin, und Brin, A., Verfahren und Apparat zur Trennung bezw. Gewinnung von Sauerstoff und Stickstoff aus atmosphärischer Luft 272 P.; Baryumoxyd 420 P.
- Brison, C., Apparat zur kontinuierlichen Abtreibung von Ammoniak aus stickstoffhaltigen Flüssigkeiten 189 P.
- Brömme, W., Ueber Metacyanbenzoesäure 1756 a.
- Broncs, B., Sprengstoffe 191 P.
- Brown, A. J., Ueber die chemische Thätigkeit einer Reincultur von *Bacterium aceti* 258 R.; Ueber ein Cellulose bildendes Essigferment 463 R.
- , H. T., Ueber Maltodextrin. Entgegnung an Hrn. A. Herzfeld 433 a.
- Browne, G., s. Michael, A.
- Brühl, J. W., Untersuchungen über die Molecularrefraction organischer flüssiger Körper von grossem Farbenzerstreuungsvermögen 2746 b; Experimentelle Prüfung der älteren und der neueren Dispersionsformeln 2821 b; Ueber Hrn. Julius Thomsen's vermeintliche Aufklärung der Molecular-Refractions-Verhältnisse 3103 b.
- Brünjes, F., s. Borsche, G.
- Brunner, H., und Chuard, E., Phytochemische Studien 595 a.
- , Ph., Ueber die Bidecylensäure 2224 b.
- , P., s. Skraup, Z.
- Brunstein, A., Verfahren und Apparat zur Darstellung von Alizarinöl unmittelbar aus den ölhaltigen Samen 888 P.
- Brunswig, H., Ueber Derivate des Acetothionons 2890 b.
- Brunton, T. L., und Cash, J. T., Temperaturerniedrigende Wirkung des Morphins auf Tauben 787 R.
- Bruyn, C. A. Lobry de, Ueber die Aethylenglycolsäure 12 R.
- Buch, K., s. Zega, A.
- Buchner, E., Ueber den Einfluss des Sauerstoffs auf Gährungen 259 R.
- , und Curtius, Th., Ueber Gelatine 850 a.

- Buchner, E., Ueb. Kaliumchlorat und dessen Prüfung auf Salpeter 39 R.; Zur Kenntniss des schwefelsauren Quecksilberoxyduls 658 R.
- Bülow, C., Ueber Phtalylacetessigester 832 R.; Ueber einige Verbindungen des Phenylhydrazins 832 R.
- Bütschli, O., Bemerkungen über einen dem Glycogen verwandten Körper in den Gregarinen 458 R.
- Büttner, A. und Meyer, C., Apparate zum Eindicken und Eintrocknen breiiger Flüssigkeiten 270 P.
- Buisine, A., Untersuchungen über die Zusammensetzung des Wollschwoisses 707 R.
- Bungener, H., Die Bitterstoffe des Hopfens 447 R.
- Bunsen, R., Zersetzung des Glases durch Kohlensäure haltende capillare Wasserschichten 729 R.
- Burges, J., Kerzen, 226 P.
- C.
- Cahen, M., Verfahren zur Darstellung von saurem bzw. neutralem Calciumphosphat aus Phosphoriten oder Knochen durch Behandlung derselben mit stark kohlenstoffhaltigem Wasser unter Druck 153 P.; Heizverfahren mit reinem Kohlenoxydgas unter gleichzeitiger Gewinnung der Nebenproducte der Stein- und Braunkohlendestillation 375 P.
- , E. L., Ueber Dimethylanthrachryson 755 a; Ueber Methylanthrachryson 2333 b.
- Caldwell, G. C., und Parr, S. W., Marchand de Fécamp's Methode der Fettbestimmung in der Milch 120 R.
- Calmels, G., s. Hardy, E.
- Cannizzaro, S., Betrachtungen über die Mittheilung des Prof. R. Clausius: Prüfung der von Hirn gegen die kinetische Gastheorie gemachten Einwürfe 734 R.
- Cannizzaro, S., u. Fabris, G., Ueber eine neue vom Santonin abstammende Säure (Isophotosantoninsäure) 2260 b.
- Canzoneri, F., und Spica, G., Ueber die Condensation von Ammoniak mit Aceton und Mesityloxyd 818 a.
- Carette, H., Ueber die Oxydation der Sebacinsäure 62 R.; Ueber die Oxydation der Säuren aus Fetten 297 R.
- Carmichael, H., Eine Anwendung der Kupferreductionsprobe auf die quantitative Bestimmung von Arsen 797 R.
- Carnelley, Th., Das periodische Gesetz, illustriert durch gewisse physikalische Eigenschaften organischer Verbindungen. II. Theil. Die Schmelz- und Siedepunkte der Halogen- und Alkylverbindungen von Kohlenwasserstoffradicalen 5 R.; Ueber die Ursache des periodischen Gesetzes und über die Natur der chemischen Elemente 281 R.; 523 R.
- , und Schleselman, J., Amido-diphenylsulfosäure und Azofarbstoffe des Diphenyls 350 R.
- Carnot, Ad., Ueber Trennung und Bestimmung des Kupfers, Cadmiums, Zinks, Cobalts u. s. w. 266 R.; Ueber die Trennung und Bestimmung des Kupfers, Cadmiums, Zinks, Nickels oder Cobalts, Mangans und Eisens 364 R.; Scheidung von Antimon und Zinn 709 R.; Ueber die Trennung von Arsen, Antimon und Zinn 710 R.
- Carpenter, R. F., Ueber die Löslichkeit von Silberchromat in Ammoniumnitrat 528 R.
- Carves, F., Abscheidung leichter Kohlenwasserstoffe aus Koksosengasen 328 P.
- Cash, J., s. Brunton.
- Causse, H., Ueber die Verbindungen des Chlorals mit Resorcin 691 R.; Reaction des Kupfers mit wässrigen Lösungen der schwefligen Säure 160 R.

- Cavazzi, A., Methode zur Darstellung des Kupferchlorürs 528 R.; Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf schweflige Säure 816 R.; Ueber ein explosives Gemisch 816 R.
- Cazenouve, P., Ueber die Verwendung der Metalloxyde zum Nachweis der Theerfarbstoffe im Wein 120 R.; Untersuchungen über das Fuchsin 369 R.; Ueber einen Nitrocampher und über dessen salz- und ätherartige Verbindungen 699 R.
- , und Lépine, R., Physiologische Wirkung dreier gelben Theerfarbstoffe beim Eingeben und Einspritzen 83 R.
- Colli, A., und Marino-Zucco, F., Ueber die Nitrification 818 R.
- Chabrie, C., Vorläufige Mittheilung über die Fluorsilikate des Aluminiums und Berylliums 871 R.
- Champy & fils, Behandlung des Topinamburs mit Schwefligsäure zur Traubenzuckerfabrikation, für Bronnerci- und Brauereizwecke und dergl. 642 P.
- Chantard, P., Ueber Jodaldehyd 97 R.
- Chappuis, J., und Rivière, Ch., Ueber das Lichtbrechungsvermögen von Kohlensäure und Cyan 649 R.
- , s. Vincent, C.
- Chartor, B. F., Untersuchung der Blätter von *Podophyllum peltatum*, Lin. 838 R.
- Chautard, P., Auffindung des Acetons in Flüssigkeiten, namentlich in einigen pathologischen Fällen 185 R.
- , s. Clormont, P. de.
- Chemische Fabriks-Aktiengesellschaft, Verfahren zur Verwerthung der bei dem Reinigen der leichten Steinkohlentheeröle resultirenden Abfallsäure 276 P.; Neuerung an dem Verfahren zur Verwerthung der Abfallsäure der Theer- und Mineralölfabriken 636 P.
- Chevalier, J., Chemische Untersuchung der Nervensubstanz 557 R.
- Chevallot, E., Verfahren, Gewebe wasserdicht zu machen 724 P.
- Chibret und Izarn, Ueber eine neue Benutzungsweise des Jodjodkaliums bei der Untersuchung auf Alkaloïde und besonders auf Leukomaine im Harze 514 R.
- Chittenden, H., und Smith, H. E., Quantitative Untersuchungen über die diastatische Wirkung des Speichels unter verschiedenen Bedingungen 761 R.
- Chopin, G., s. Michailow, W.
- Christ, A., s. Claus, A.
- Christensen, O. T., Beiträge zur Chemie des Mangans und Fluors 662 R.
- Chrystal, W. J., Verfahren zur Herstellung von chromsauren und doppelchromsauren Salzen 151 P.
- Chuard, E., s. Brunner, H.
- Ciamician, G., Ueber das Verhalten des Methylketols und über die Constitutionsformel des Pyrrols 3028b; Ueber eine Umwandlung des Chinons in Hydrochinon 551 R.; Ueber die Umwandlung des Pyrrols in Pyridin 554 P.; Ueber die Constitution des Pyrrols 550 R.
- , und Dennstedt, M., Ueber die Einwirkung des Aetzkalis auf siedendes Pyrrol 173a.
- , und Magnaghi, P., Ueber die Condensationsproducte des Pyrrols mit Alloxan 106a; Ueber das Pyrrolylen 569a.
- , und Silber, P., Ueber einige Nitroverbindungen der Pyrrolreihe 1078a; Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Homopyrrol (Methylpyrrol) 1408a; Ueber die Einwirkung des Alloxans auf Pyrrol 1708a; Ueber einige disubstituirte Derivate des Pyrrols und über ihre Constitution 1956b; Ueber die Einwirkung des Lichtes auf eine alkoholische Nitrobenzollösung 2899b; Synthese des Pyrrols 3027b; Ver-

- fabren zur Darstellung von Tetra-
jodpyrrol, genannt »Jodok« 327 *P.*;
Ueber die Einwirkung der Halogene
auf das Pyrrol in Gegenwart der
Alkalihydrate 549 *R.*
- Citron, s. Weyl, Th.
- Claassen, E., Ueber die Darstellung
des Vanadins aus Magnetit, über das
Verhalten einiger Vanadinverbin-
dungen gegen Reagentien, über die
quantitative Bestimmung desselben
und Trennung vom Chrom 163 *R.*
- Claisen, L., Ueber die Einwirkung
von Aldehyden auf Phenole 3316 *b.*
- Clark, Th. R., in Firma Fisk, Clark
& Flagg, Verfahren zur Herstellung
eines sämischgaren Leders mit pol-
irter Narbenseite 425 *P.*
- Classen, A., und Ludwig, R., Quan-
titative Analyse durch Elektrolyse
323 *a.*
- Claus, Ad., Ueber gemischte Methyl-
ketone und deren Oxydation zu
 α -Kotonsäuren 230 *a.*; Zur Kenntniss
der gechlorten α -Naphtochinone
1141 *a.*; Ueber die Einwirkung con-
centrirter, resp. rauchender Schwefel-
säure auf aromatische Ketone 2879 *b.*
- , und Christ, Ad., Ueber die
gebromten Paracymolsulfonsäuren
2162 *b.*
- , und Collischonn, F., Zur Kennt-
niss des Chinolins 2502 *b.*; Ueber ein
neues, im Pyridinkern gebromtes
Bromchinolin 2763 *b.*
- , und Erler, M., Ueber Bromderi-
vate der Diphensäure 3149 *b.*
- , und Feist, P., Ueber α -Naphthyl-
methylketon 3180 *b.*
- , und Fickert, E., Ueber p -Xylyl-
äthylketon und seine Oxydation
zu o - m -Dimethylbenzoylessigsäure
3182 *b.*
- , und Hirzel, H., Zur Kenntniss der
alkylieren Derivate des Anilins 2785 *b.*
- , und Hoch, R., Ueber die Ein-
wirkung von Phosphorpentachlorid
auf Phtalsäureanhydrid 1187 *a.*
- Claus, Ad., u. Küttner, P., Zur Kennt-
niss der Chinolin- o -sulfonsäure 925 *a.*;
Zur Kenntniss der Chinolinsulfon-
säuren: Einwirkung von Brom 2882 *b.*
- , und Miolko, P., α -Naphtholdisulfon-
säure und α -Naphtholtrisulfonsäure.
1182 *a.*
- , und Pieszcok, E., Ueber Ortho-
äthyltoluol und die Oxydation in
Orthostellung zweifach alkylierter
Benzolderivate durch Kaliumperman-
ganat 3033 *b.*
- , und Schmidt, E., Ueber die
Nitrirungsproducte der (1. 3'-Xylyl-
(4)sulfonsäure 1418 *a.*
- , O., Ueber β -Naphthol- β -
disulfonsäure 3171 *b.*
- , und Schulte, im Hof, J. A.,
Ueber Cumol- o -sulfonsäure und
 o -Cuminsäure 3012 *b.*
- , und Schweitzer, H., Ueber
gechlorte Kresole und gechlorte
Toluchinone 927 *a.*
- , und Stegelitz, P., Zur Kenntniss
der Chinolin- p -sulfonsäure und der
von ihr derivirenden Betaïne 920 *a.*
- , und Trainer, E., Ueber die
Reaction von Salzsäuregas auf
Gemische von Aldehyden mit Alko-
holen resp. Phenolen 3004 *b.*
- , und Wenzlik, C., Ueber β -Hepta-
chlor-naphthalin und β -Pentachlor-
naphtochinon 1165 *a.*
- Clomm, A., Verfahren zur Vertilgung
pflanzenschädlicher Thiere und zur
Verminderung ihrer nachtheiligen
Wirkungen 892 *P.*
- Clerk, D., Die specifische Wärme
der Gase in hohen Temperaturen
200 *R.*: Ueber die Explosion homo-
gener Gasgemische 430 *R.*
- Clermont, M. A., Studien über die
Bildung des Trichloressigäthers 5 *R.*
- , Ph. de, und Chautard, P.,
Ueber Verbindungen des Chinons
mit Phenolen 395 *R.*
- Clove, P. T., Ueber eine neue Nitro-
naphthalin- β -sulfonsäure 2179 *b.*; Neue

- Untersuchungen über die Verbindungen des Didymiums 51 R.; Einwirkung des Benzaldehyds auf Hydrazobenzol 214 R.; Beiträge zur Kenntniss des Samariums 287 R.
 Cliff, W. D., Gasretorten 328 P.
 Collingwood, W. W., Versuche zur Darstellung von Nitrylchlorid 433 R.
 Collischonn, F., s. Claus, A.
 Colman, H. G., und Perkin, W. H., (jun.), Ueber die trockene Destillation des tetramethylenmonocarbon-sauren Calciums mit Kalk 3110 R.
 Coloriano, Ueber die Entstehungsbedingungen der beiden krystallisirten Nickelarseniate und deren Molecularconstruction 283 R.; Untersuchungen über einige krystallisirte Arseniate 527 R.; Ein basisches Arseniat des Kupfers 527 R.; Untersuchungen über einige krystallisirte Arseniate 660 R.
 Colson, M. A., Untersuchungen über die Substitution in den Methylbenzolen 25 R.; Ueber die Bildungswärme einiger Phtalate 525 R.; Abkömmlinge des Hexamethylbenzols und Durols 688 R.
 —, und Gautier, H., Ueber ein neues Chlorirungsverfahren 24 R.; Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Kohlenwasserstoffe 396 R.; Ueber einige Xylolderivate 291 R.
 Combemale s. Mairet.
 Comey, A., s. Jackson, L.
 Comond, Aimé, Apparat mit abwechselnd hin und her bewegten Schaufeln zur Herstellung von feinem Salz 322 P.
 Comstock, W. J., und Königs, W., Zur Kenntniss der China-Alkaloide. IV. 28536.
 Conrad, M., und Guthzeit, M., Ueber die Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Kupferacetessigester 19a; Einwirkung von Chlorlävulin-säureester auf Natriummalonsäureester 42a; Untersuchungen über die Einwirkung verdünnter Säuren auf Traubenzucker und Fruchtzucker 2569b; Ueber die Zersetzung des Milchzuckers durch verdünnte Salzsäure 2575b; Ueber die Entstehung und Zusammensetzung der Huminsubstanzen 2844a.
 Cord, A., s. Virnoisel, L.
 Corleis, E., Ueber die Schwefelverbindungen des Wolframs 284 R.
 Cornelius, H., und Homolka, B., Ueber Hydrazoine 2239b.
 —, und Pochmann, H. von, Ueber die Synthese des Orcins aus Acetondicarbonsäureäther 1446a.
 Cossa, A., Ueber Ceriummolybdat 482 R.; Ueber die Wolframate und Molybdate des Didyms und des Cers 536 R.
 Cowles, E. H., und Cowles, A. H., Ofen zum Schmelzen von Erzen mittelst Elektrizität 322 P.; Neuordnung an dem Verfahren zum Schmelzen von Erzen mittelst Elektrizität 515 P., 719 P.
 Cownley, A. J., Die Gegenwart von Cinchonidin im Chininsulfat des Handels 351 R.
 Cozo, A., Anordnung von Retorten behufs selbstthätiger Beschickung derselben 126 P.
 Crafts, J., s. Friedel, C.
 Crampton, C., s. Richardson, C.
 Creydt, R., Ueber die Raffinose oder Melitose und ihre quantitative Bestimmung 31156.
 —, und Tollens, B., Untersuchung von Melitose oder Raffinose aus Molasse, Baumwollsaamen und Eucalyptusmanna. IV. Versuch, die Raffinose in Gemengen quantitativ zu bestimmen 299 R.; Ueber Spectroskopie strahlender Materie, Note über die Spectren des Erbiums 206 R.; Ueber die Erbinderdespectren 234 R.; Ueber die Erde Ya R.; Ueber einige spectroscopisch entdeckte, neue Elemente im Gadolinit

- und Samarskit 651 R.; Notiz über das Absorptionsspectrum des Didymiums 652 R.; Spectroskopische Untersuchung mit strahlender Materie. Theil II. Samarium 736 R.; Fractionirung der Yttria 738 R.; Cross, C. F., u. Bevan, E. J., Die Verbrennung von Kohlehydraten mit Hilfe von Chromsäure 42 R.; Curtius, Th., und Koch, F., Derivate der Diazobernsteinsäure. II. 2460 a; —, und Lederer, G., Notiz über Benzylamin 2462 b. —, s. Buchner, E. Czarnomski, N. v., s. Kelbe, W.
- D.**
- Dacomo, G., Ueber die Einwirkung des Lichtes auf Jodoform 873 R.; Dafert, F. W., Ueber die Producte der Oxydation des Mannits mit übermangensaurem Kalium 911 a; Laboratoriumsapparate 291 R.; Ueber einen Thermoregulator für niedrigere Temperaturen 669 R. Dahl & Co., Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Einwirkung der Diazoverbindung des Thioparatoluidins auf Naphtol- u. Naphtylaminsulfosäuren 74 P.; Verfahren zur Darstellung geschwefelter Naphtole und von Azofarbstoffen durch Einwirkung derselben auf Diazoverbindungen 639 P.; Verfahren zur Darstellung eines neuen Thioparatoluidins sowie von Azofarbstoffen mittelst desselben 639 P.; Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher blauer Rosaniline durch Einwirkung der Diamine der Benzolreihe auf Rosaniline und zur Oxydation der mit den Farbstoffen erzielten Farben auf der Faser 804 P.; Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Induline durch Einwirkung von Diaminen der Benzolreihe auf Amidoazoverbindungen derselben, sowie zur Oxydation der Farbstoffe auf der Faser 889 P. Dahm, C., und Gasiorowski, K., Condensationsproducte aus den Carbodiimiden u. Orthodiaminen 3057 b. Damborgis, A. K., Analyse der Mineralquellen auf den griechischen Inseln Aegina und Andros 2538 b. Damsky, A., Weitere Untersuchungen über die Isomerie der Thiophensäuren 3282 b. Danilewski, P., Ueber die Kraftvorräthe der Nahrungsstoffe 264 R. Dannenberg, E., Nachweis von Blutflecken bei Gegenwart von Eisenrost 854 R. Davidoff, Olga, Ein Fall der Bildung von Bernsteinäureäthylester 406 a. Davis, G. E., Werthbestimmung der rohen Handelsnaphta 43 R. —, G. E., Ueber das Anreichern des Steinkohlengases mit Hilfe gewisser Kohlenwasserstoffe 208 R. Day, D. T., Ueber die Veränderungen, welche das Aethylen durch Hitze erleidet 670 R. Deacon, H. W., und Hurter, F., und Elmore, W., Behandlung von Alkalilösungen, welche Sulfide enthalten 470 P. Deane, L. M., Ueber die Trennung der Kieselsäure bei der Bestimmung des Mangans im Roheisen, und über die Bestimmung des Phosphors im Roheisen und Stahl 851 R. Dechan, M., Nachweis und Bestimmung von Jod, Brom und Chlor 850 R. Degen, Jos., Indole aus Methylphenylhydrazin 829 R. Deligny, E., Verfahren zur Reinigung von Kupferniederschlägen 122 P.; Neuerung in dem Verfahren zur Reinigung von Kupferniederschlägen 469 P. Demarçay, E., Ueber die Spectren des Didyms und Samariums 650 R. Demuth, R., Ueber Acetyl- und Carb-

- oxylderivate des Thiophens 679 *a*;
 Ueber ein zweites Thioxon 1857 *a*;
 Nachtrag zu meiner Abhandlung
 über die Methylacetothonone 1859 *a*.
- Doniger, G., s. Blarez, C.
- Dennstedt, M., Zur Nomenclatur
 in der Pyrrolreihe 2187 *b*;
 —, und Zimmermann, J., Ueber
 die Einwirkung von Acetylchlorid
 auf Pyridin 75 *a*; Ueber die Ein-
 wirkung des Paraldehyds auf das
 Pyrrol 2189 *b*; Einwirkung von
 Phtalsäureanhydrid auf die C-Me-
 thylpyrrole 2200 *b*; Reduction von
 C-Acetylpyrrol in alkalischer Lö-
 sung 2204 *b*.
- , s. a. Ciamician, G.
- Deutsche Sprengstoff-Actien-
 gesellschaft, Verfahren zur Her-
 stellung einer feinkörnigen Nitro-
 cellulose 636 *P*.
- Deventer, C., van, s. Hoff, J.,
 van't.
- Didier, P., Ueber die wolframsauren
 Salze des Ceriums 285 *R*.
- Dietrich, E., s. Harnack, E.
- Dietze, F., Die Herstellung einer
 druckrechten Broncefärbung und die
 mit derselben bedruckten Gewebe
 193 *P*.
- Dioudonné, H., Neue Gerbstoff-
 bestimmungsmethode 715 *R*.
- Dijew, W., Untersuchung des aus
 dem Tetrabromessigsäureester des
 Diallylcarbinols durch Einwirkung
 von Silberacetat entstehenden Essig-
 säureesters 59 *R*.
- Diocalzo, G., s. Mazzara, G.
- Ditte, A., Einwirkung einiger Re-
 ductionsmitel auf Vanadinsäure
 51 *R*; Einwirkung des Schwefel-
 antimons auf Schwefelkalium 130 *R*;
 Ueber einige Eigenschaften des
 Schwefelantimons 131 *R*; Verbind-
 ungen der Vanadinsäure mit den
 Sauerstoffsäuren 286 *R*; Ueber Am-
 moniumvanadat 332 *R*; Wirkung
 der Vanadinsäure auf Ammoniak-
 salze 387 *R*; Wirkung der Vanadin-
 säure auf Ammoniaksalze 481 *R*;
 Einwirkung der Wasserstoffsäuren
 auf Vanadinsäure 482 *R*; Wirkung der
 Vanadinsäure auf die Haloidsalze der
 Alkalien 661 *R*; Verbindungen der
 Alkalinitrate und des Silbernitrate;
 Bemerkungen zur Klassification der
 Alkalinitrate 870 *R*.
- Ditzler, F., Ueber die Chromate des
 Strychnins 170 *R*; Ueber das Ver-
 halten des Morphiums gegen Kalium-
 chromat 853 *R*.
- Divers, E., Ueber das Verhalten von
 seleniger zu schwefliger Säure 1369 *a*.
- , und Nakamura, T., Ein schein-
 bar neuer Kohlenwasserstoff im
 Japanischen Petroleum 349 *R*.
- , und Shimidzu, T., Die schwellig-
 sauren Salze des Quecksilbers und
 die Constitution der Sulfite 812 *R*.
- Dixon, H., Die Verbrennung von
 Kohlenoxyd und Wasserstoff 157 *R*.
- , W. A., Ueber die Constitution der
 Säuren 195 *R*.
- Doebner, O., und Miller, W. v.,
 Ueber Derivate des α -Phenylchino-
 lins 1194 *a*.
- Dogiel, A., Einiges über die Eiweiss-
 körper der Frauen- und der Kuh-
 milch 403 *R*.
- Donald, W. J. A., Feuerfestes Ma-
 terial 517 *P*.
- Donath, E., und Seller, R., Zur
 Bestimmung von Eisonoxyd neben
 Thonerde 629 *R*.
- , J., Zur Kenntniss des Dehydro-
 morphins (Oxydimorphins) 489 *R*;
 Zwei Morphinreactionen 489 *R*; Das
 Schicksal des Morphins im Organis-
 mus 793 *R*.
- Donkin, W. F., Neuerung an Queck-
 silber-Luftpumpen 468 *P*.
- Dorp, W., s. a. Hoogwerff, S.
- Dorsch, R., Ueber die Halogen-
 derivate der Isatosäure 65 *R*.
- Dott, D. B., Die Löslichkeit des Sali-
 cins 211 *R*.

- Draper, C. N., Unlöslichkeit von Baryumchlorid in Gegenwart von Lithiumchlorid 201 R.
- Drechsel, E., Ueber einen neuen schwefel- und phosphorhaltigen Bestandtheil der Leber 355 R.; Ueber die Elektrolyse der Capronsäure mit Wechselströmen 594 R.
- Dreser, H., Zur Chemie der Netzhautstäbchen 576 R.; Erwiderung 577 R.
- Dubois, Ch., und Padé, L., Untersuchungen über die Fettkörper 208 R.
- Duborg, E., s. Gayon, U.
- Duclaux, E., Ueber ein neues Mittel, die Reinheit flüchtiger Substanzen zu prüfen 55 R.; Studien über Butter 399 R.; Ueber das Ranzigwerden der Butter 399 R.
- Duffet, H., Ueber die Krystallform der Natriumpyrophosphate und -hypophosphate 481 R.
- , s. Joly, A.
- Duggan, J. R., Ueber die Bestimmung diastatischer Wirkung 104 R.
- Duhem, P., Ueber die Wärmecapazität gasförmiger, dissociationsfähiger Verbindungen 592 R.
- Dulk, L., Ueber Gravitation und Atomgewicht 932a.
- Dun, A., Ein- und zweizelliges galvanisches Element 151 P.
- Duvillier, E., Ueber ein neues Kreatinin, Aethylglycocyanidin und über die Bildung der Kreatinine und Kreatine 680 R.
- Dyer, B., Bestimmung von Eisenoxyd u. Thonerde in Phosphaten 220 R.
- Dyrmont, A., Einige Beobachtungen über die Milzbrandbacillen 848 R.
- E.**
- Eames, C. J., Verfahren zur Erzeugung von Eisenschwamm oder schmiedbarem Eisen direct aus dem Eisenerz 373 P.
- Ebell, P., Zur Analyse des Bleisuperoxyds 364 P.
- Echellmann, G., s. Muspratt, E.
- Eckenroth, H., Ueber eine neue Doppelverbindung des Harnstoffs 681 R.
- Eder, J. M., Ueber die Wirkung verschiedener Farbstoffe auf das Verhalten des Bromsilbers gegen das Sonnenspectrum und spectroscopische Messungen über den Zusammenhang der Absorption u. photographischer Sensibilisirung 132 R.; Photometrische Versuche über die sensibilisirende Wirkung von Farbstoffen auf Chlorsilber und Bromsilber bei verschiedenen Lichtquellen und Notizen zur orthochromatischen Photographie 235 R.; Ueber die Wirkung verschiedener Farbstoffe auf das Verhalten des Bromsilbers gegen das Sonnenspectrum 742 R.; Ueber einige geeignete praktische Methoden zur Photographie des Spectrums in seinen verschiedenen Bezirken mit sensibilisirten Bromsilberplatten 743 R.
- Eggertz, V., Noch einmal über die Kohlenstoffbestimmung im Eisen 712 R.
- Egoroff, N., Absorptionsspectrum des Sauerstoffs 6 R.
- Ehrlich, P., Zur biologischen Verwerthung des Methylenblaus 70 R.; Antikritische Bemerkungen über Drüsenfunctionen 107 R.
- Ekstrand, A. G., Untersuchungen über Naphtoösauren 1131a; Untersuchungen üb. Naphtoösauren 1982a.
- Einhorn, A., Ueber die Py-1-Chinolyl- α -oxypropionsäure 904a; Ueber Phenyl-dihydrochinolymethan 1243a.
- , und Lauch, R., Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Chinolinderivate 53a.
- , M., Die Gährungsprobe zum qualitativen Nachweis von Zucker im Harn 502 R.
- Eirolart, A., Einige Reactionen des Kohlendioxyds, des Kohlendisulphids

- und des Schwefeldioxyds 10 R.; Absorptionsmittel für Schwefelkohlenstoff 10 R.; Apparat um gelöste Substanzen aus Flüssigkeiten mittelst leicht flüchtiger Solventien zu extrahiren 539 R.
- Eiolart, s. Johnson, G.
- Eisenmann, R., Galvanisches Element 885 P.
- , und Bendix, J., Filtrationsverfahren für alkoholische Flüssigkeiten mit Vermeidung der Anwesenheit von Luft 376 P.
- Elbel, K., Ueber Derivate der Normethylnitroopiensäure 2306 b.
- Elbs, K., Ueber Naphtanthrachinon und Naphtanthracen 2209 b; Beiträge zur Kenntniss aromatischer Ketone 342 R.; Notiz über ein Verfahren zur Synthese von Homologen des Anthrachinons 342 R.; Notiz über die Gewinnung substituierter Stilbene aus substituierten Halogenbenzylon 687 R.
- , und Bauer, F., Zur Kenntniss substituierter Stilbene 688 R.
- , und Olberg, G., Ueber Di-*p*-xylylketon 408 a.
- , und Steinike, G., Zur Kenntniss des α -Naphtylphenylketons 1965 b.
- , und Tölle, E., Zur Kenntniss der Triphenylessigsäure 23 R.
- Eliasberg, S., Ueber die Anwendbarkeit des Wasserstoffsperoxyds in der Maassanalyse 320 a.
- , G., Trennung des Zinks vom Cadmium durch Elektrolyse 39 R.
- Elkan, Th., Ueber die isomeren Aldehydphenoxyessigsäuren 3041 b; Ueber Vanillinxyessigsäure 3054 b.
- Emerson, W. H., Bemerkung zur Oxydation von Mononitromesitylen 837 R.
- Emmerling, A., Ueber eine neue Methode zur Bestimmung der löslichen Phosphorsäure in Superphosphaten 416 R.; Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Harnstoff, Harnsäure und Ammoniumsulfat 417 R.
- Emmerling, A., s. a. Metzger, S.
- Endemann, H., Ueber einige Chinolin-Substitutionsproducte 26 R.
- Engel, R., Mittheilungen aus dem Laboratorium 56 R.; Ueber die Löslichkeit des Kupfersulfates bei Gegenwart von Ammoniumsulfat 94 R.; Einfluss des sauren Ammoniumoxalates auf die Löslichkeit des neutralen Ammoniumoxalates 164 R.; Ueber ein Reagens zum Nachweis der Acidität schwacher Säuren 180 R.; Indicatoren für die Sättigungscapacitäten der mehrbasischen Säuren 180 R.; Ueber veränderte Löslichkeit gewisser Chloride bei Anwesenheit von Salzsäure 229 R.; Einfluss der neutralen Kaliumoxalate auf die Löslichkeit des sauren Oxalates 337 R.; Bemerkungen zur Anwendung des Orange 3 oder Methylorange als Indicator 368 R.; Ueber definierte Verbindungen der Salzsäure mit Chlorzink 387 R.; Ueber die Verbindung des Chlorzinks mit Wasser 480 R.; Ueber eine Verbindung von Zinnchlorid mit Salzsäure (Chlorzinsäure) 661 R.; Ueber ein krystallisirtes Kalialkoholat 673 R.
- Engelmann, Franz, Ueber die Einwirkung von Homologen des Acetaldehyds und Ammoniak auf Acetessigäther (resp. Benzoylacetessigäther) 16 R.
- , Th. W., Zur Technik und Kritik der Bacterienmethode 620 R.
- Engels, Jacob, Neuerung bei der Darstellung des durch Patent No. 10232 geschützten Sprengmittels 801 P.
- Engler, C. und Riehm, P., Ueber die Einwirkung von Acetophenon auf Ammoniak 40 a.
- Englert, R. und Bockor, F., Verfahren zur Reinigung von Zuckersäften mittelst schwefelsauren Eisen-

- oxyduls 228 *P.*; Entfärbung und Reinigung von Zuckersäften durch hydromonothionige Säure oder deren Salze und das Verfahren hierbei 725 *P.*
- Epstein, W., Ueber die Condensation von Zimmtaldehyd mit Acetessigäther und Ammoniak 18 *R.*
- Erb, L., s. Janowsky, J.
- Erlenmeyer, E., Zur Isomerie in der Zimmtsäurereihe 1936 *b.*
- , und Rosenhek, J., Ueber die Producte der Einwirkung von Unterchlorigsäure auf Chinolin und substituirte Chinoline 489 *a.*; Ueber Phenyljodhydraerylsäure 2464 *b.*
- , jr., Ueber die Phenylglycidsäure Plöchl's 2464 *b.*
- Erlor, M., s. Claus, A.
- Ernst, F., Ueber die Wasserstoffaddition des Thiophenkerns 3274 *b.*; Synthetische Versuche in der Thiophenreihe 3278 *b.*
- Escales, R. und Baumann, E., Ueber Verbindungen des Phenylmercaptans mit Ketonsäuren 1787 *a.*; Ueber einige Disulfone 2814 *b.*
- Evans, P., s. Anschütz, R.
- Ewald, Ueber das Vorkommen der Milchsäure im Mageninhalt 452 *R.*
- , C. A., und Boas, J., Beiträge zur Physiologie und Pathologie der Verdauung 451 *R.*; II. 543 *R.*
- F.**
- Fabre, Ch., Ueber die Selenide des Kaliums und des Natriums 230 *R.*; Ueber die Kalium- und Natriumselenide 330 *R.*; Ueber die Selenverbindungen der alkalischen Erdmetalle 523 *R.*; Ueber den Werth der Umwandlung des glasigen in das metallische Selen 524 *R.*; Ueber die Bildungswärme des Selenwasserstoffs 524 *R.*; Untersuchungen über die Selenüre 732 *R.*; Bildungswärme krystallisirter und amorpher Selenüre 732 *R.*
- Fabris, G., s. Cannizzaro, S.
- Fahlberg, C. und die Erben des List, A., Verfahren der Fabrication von Benzoësäuresulfimid, auch Anhydroorthosulfaminbenzoësäure oder Saccharin genannt 374 *P.*; Verfahren zur Darstellung von Benzoësäuresulfimid aus der Benzoësäure 471 *P.*; Verfahren zur Darstellung von Saccharinsalzen der organischen Alkaloide 472 *P.*
- Fairley, F., Ueber die Bestimmung des Schwefels und der Verunreinigungen im Leuchtgase 588 *R.*
- Falck, E., Ueber Umwandlungsproducte des Benzoylamidoxims 1481 *a.*
- , Ferd. Aug., Ueber den Einfluss des Alters auf die Wirkung des Strychnins 265 *R.*
- Famintzin, A., s. Przybytek, S.
- Farbenfabrik vorm. Fr. Bayer & Co., Verfahren zur Darstellung violetter und blauer Azofarbstoffe durch Einwirkung von Tetrazoditolyl oder dessen Salzen auf die Naphthole und deren Sulfosäuren 422 *P.*; Verfahren zur Herstellung blaugrüner Farbstoffe und zwar Sulfosäuren benzylirter Pseudorosaniline 803 *P.*
- Farbfabrik vorm. Brönner, Verfahren zur Herstellung eines orseille-rothen Azofarbstoffes 638 *P.*
- Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Neuerung im Verfahren zum Bedrucken von Textilfasern 193 *P.*; Verfahren zur Darstellung violetter und blauer Farbstoffe der Rosanilingruppe 226 *P.*; Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Rosanilingruppe durch Einwirkung von Perchlorameisensäuremethyläther auf tertiäre aromatische Amine bei Gegenwart condensirender Agentien 277 *P.*; Verfahren zur Darstellung von Chinolinderivaten durch Erhitzen der Salze von aromatischen Amidokörpern mit

- Gemischon von Aldehyden und Ketonen 326 *P.*; Verfahren zur Darstellung von Aldehyden der Chinolinreihe 801 *P.*; Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung der den Hauptbestandtheil des G-Salzes des Patentes No. 3229 bildenden β -Naphtholdisulfosäure 802 *P.*; Verfahren zur Darstellung von Verbindungen der Lävulinsäure mit den aromatischen Hydrazinen 887 *P.*
- Farrer, E. M. und Pickering, S. U., Ueber Krystallwasser enthaltende Salze 528 *R.*
- Fasbender, H. P., Apparate zur Gewinnung reiner Kohlensäure aus Kalkofgasen 859 *P.*
- Faulbaum, A., Verfahren der Behandlung von Mineralölen in der Siedehitze mit Schwefligsäure, um dieselben zu entschwefeln u. geruchlos zu machen 636 *P.*
- Feer, A., s. Gräbe, C.
- , und Königs, W., Ergänzende Notiz über das 1-Oxypyridin 2432*b.*
- Feist, P., s. Claus A.
- Fenner, H. W., Destilliren von Theer, Kohlenwasserstoffen u. Harzen 187 *P.*; Destillirblase für Theer und Kohlenwasserstoffe 223 *P.*
- Fenston, J. H., Ueber die begrenzte Hydratation von Ammoniumcarbamat 204 *R.*; Ueber eine neue Methode zur Erkennung von Bromiden, ein Fall sogenannter katalytischer Wirkung 363 *R.*
- Ferko, M., s. Willgerodt, C.
- Fiala, F., Ueber einige gemischte Aether des Hydrochinons (II) 140 *R.*; Ueber einige Derivate des Methyläthylhydrochinons 140 *R.*
- Fickert, E., s. Claus, A.
- Fiegel, B., s. Hosemann, G.
- Figge, A., s. Vogt, A.
- Figuiet, A., Ueber eine Synthese des Ammoniumcyanids durch elektrische Entladung 281 *R.*
- Filehne, W., Ueber einige Wirkungen des Xanthins, des Cafföins und mehrerer mit ihnen verwandter Körper 617 *R.*
- Fileti, M., Ueber Orthoisopropylphenol 551 *R.*
- Finkener, R., Ueber das Verhalten des Strontiumoxyddihydrats gegen trockene Kohlensäure 2958*b.*
- Finkler, C., Ueber den Wirkungswert des Papains 370 *R.*
- Fishedick, F. H., Ueber die Zusammensetzung und Löslichkeit von Strichnincitrat 833 *R.*
- Fischel, W., Ueber das Vorkommen von Pepton in bebrüteten Hühnereiern 500 *R.*; Zur Kenntniss des in Uterusfibromen vorkommenden Peptons 500 *R.*
- Fischer, E., Synthese von Indolderivaten 1563*a.*; Ueber Isoglucosamin 1920*b.*; Ueber einige Reactionen der Indole 2988*b.*; Ueber Naphtylhydrazine 303 *R.*; Synthese von Indolderivaten 829 *R.*; Indole aus Phenylhydrazin 829 *R.*; Notizen über die Hydrazine 834 *R.*
- , und Koch, H., Ueber einige Derivate des Trimethylen- u. Äthylen-diamins 302 *R.*
- , O., Notiz über die Reduction von Hydrobenzamid 748*a.*; Zur Kenntniss des Flavonilins (IV) 1036*a.*
- , und Fränkel, A., Notiz über Diphenylchinolylmethan 749*a.*
- , u. Gerichten, E. v., Zur Kenntniss des Morphins 792*a.*
- , und Hepp, Ed., Ueber einige Pyrrolabkömmlinge 2251*b.*; Z. Kenntniss der Nitrosamine 2991*b.*
- , und Kohn, C. A., Ueber einige Derivate des B-1-Oxychinolins 1040*a.*
- , und Loo, H. van, Ueber eine eigenthümliche Bildungsweise des β -Dichinolyllins (II) 2271*b.*
- Fittica, F., Ueber das vierte Monobromphenol (Entgegnung) und vorläufige Mittheilung über ein zweites Monobrombenzol 2632*b.*

- Fizzoni, G., s. Albertoni, P.
 Flechsig, E., s. Weiske, H.
 Fleischer, R., Ueber die Veränderungen verschiedener Quecksilberverbindungen im thierischen Organismus 354 R.
 Fleissner, F., s. Lippmann, E.
 Floitmann, Th., Nouerung in dem Verfahren zum Schweissen von Eisen, Stahl, Kupfer und Legirungen des letzteren mit Nickel, Kobalt und Legirungen derselben 858 P.
 Flotscher, F. W., Note über Chininhydrat 29 R.
 Fliessbach, P., Einrichtung zur continuirlichen Entfärbung und Filtration von Flüssigkeiten durch carbonisirte Faserstoffe und Verfahren zur Herstellung der letzteren 884 P.
 Flückiger, F. A., Wurmsamen und die quantitative Bestimmung des Santonins 171 R.; Note über Chininhydrat 449 R.
 —, M., Untersuchungen über die Kupferoxyd reducirenden Substanzen des normalen Harns 113 R.
 Follonius, O., Verfahren zur Darstellung von Invertzucker durch Zerstäuben von Zuckerlösung mittelst und in Kohlensäure 376 P.
 Forcrand, de, Thermische Untersuchungen über die Glyoxylsäure 61 R.; Ueber eine Verbindung des Methylalkohols mit wasserfreiem Baryt 485 R.; Einwirkung des wasserfreien Baryts auf Methylalkohol 672 R.; Ueber das Barythydrat: $BaO \cdot 2H_2O$ 673 R.; Ueber das Natriumglycerinat 734 R.
 Forsling, S., Ueber eine β -Naphthylaminsulfonsäure 1715 a.
 Fosseck, W., Ueber Oxyphosphinsäuren 237 R.
 Foussereau, G., Ueber die langsame Zersetzung der Chlorüre in verdünnter Lösung 731 R.
 Fox, W., und Wanklyn, J. A., Die Bestimmung von Glycerin 222 R.
 Fränkel, A., s. Fischer, O.
 Franchimont, A. P. N., Einwirkung der Salpetersäure auf die Amine, Amidosäuren u. Säureamide. Kap. IV. Amide und Methylamide zweibasischer Säuren 13 R.; Die Wirkung der Salpetersäure auf einige zweibasische Säuren 337 R.
 Franchis, G. de, Ueber die chemische Affinität 527 R.
 Frankfurter Anilinfabrik Gans & Co., Verfahren zur Darstellung einer β -Naphthylamindisulfosäure u. der entsprechenden β -Naphtholdisulfosäure 277 R.
 Frankland, P. F., Die Entfernung von Mikroorganismen aus dem Wasser 69 R.; Neue Gesichtspunkte bezüglich der Filtration und anderer Methoden der Wasserreinigung; Prüfung des Wassers durch das Gelatineverfahren 236 R.
 Frédéricq, L., Nervensystem und Wärmeproduction 575 R.
 Freer, P., s. Perkin, W.
 Frenzel, J., und Weyl, Th., Ueber die Bestimmung des Kuecaseins durch Fällung mit Schwefelsäure 72 R.
 Frerichs, E., Ueber das zeitliche Auftreten der Salzsäure im Magensaft 452 R.
 Fresenius, R., Bestimmung der Arsensäure und Borsäure in Mineralwässern 630 R.
 —, Th., Trennung des Goldes und Platins von Zinn, Antimon und Arsen bei der qualitativen chemischen Analyse 629 R.
 Freund, M., und Will, W., Ueber einige in der Wurzel von Hydrastis canadensis enthaltene Pflanzenstoffe 2797 b.
 Frey, M. v., und Gruber, M., Untersuchungen über den Stoffwechsel isolirter Organe. I. Ein Respirationsapparat für isolirte Organe 505 R.; Untersuchungen über den Stoff-

- wechsel isolirter Organe. II. Versuche über den Stoffwechsel des Muskels 505 R.
- Friedel, C., und Crafts, J. M., Ueber ein Verfahren der Analyse gemengter aromatischer Kohlenwasserstoffe 42 R.
- Friedheim, C., Ueber die v. Klobukow'sche neue quantitative Bestimmungsmethode des Schwefels 1120 a.
- Friedrich, C., s. Müller, F.
- Fries, H. H., Beitrag zur Kenntniss der Cyanurderivate 242 a; Weitere Beiträge zur Kenntniss des Cyanurchlorids und anderer Cyanurderivate 2055 b.
- Friswell, R. J., und Green, A. G., Ueber die Constitution des Diazobenzolanilids (Diazoamidobenzols) 2034 b; Ueber die Beziehung des Diazobenzolanilids zum Amidoazobenzol 24 R.
- Fritsch, A., Verfahren und Einrichtung zum Schmelzen und Reduciren der Eisenerze mittelst Kohlenoxydgases 720 P.; Verfahren und Apparat zur Gewinnung von reinem Kohlenoxyd 859 P.
- Frühling, H., Verfahren zur Herstellung von künstlichem Trass durch Glühen von Sand oder Sandstein mit einer zur Bildung von Wasserglas unzureichenden Menge Alkali 517 P.
- Frutiger, G., Ein neues Ureometer 434 R.
- Fubini, S., Ueber die Inhalationen von defibrinirtem Blute 71 R.
- G.**
- Gabriel, S., Zur Kenntniss des Phenylisochinolins 830 a; Ueber die Einwirkung der Salpétrig- resp. Untersalpétersäure auf einige ungesättigte Verbindungen 836 a; Synthese des Isochinolins 1653 a; Zur Kenntniss des Isochinolins und seiner Derivate 2354 b; Zur Kenntniss des Homoo-phthalimids 2363 a.
- Gabriel, S., u. Koppe, M., Zur Kenntniss des Phenylnitromethans 1145 a.
- Gadd, M., s. Hjelt, E.
- Gal, H. und Werner, E., Ueber die Neutralisationswärme einbasischer, homologer und isomerer Säuren 865 R.; Bestimmung der Neutralisationswärme der Malonsäure, der Tartronsäure und der Aepfelsäure. Bemerkungen über die Neutralisationswärmen der homologen Säuren der Oxalsäurereihe und der entsprechenden Oxyssäuren 866 R.
- Gardner, E. V., Einrichtungen von Kammern für Fabrikation von Bleiweiss unter Beihülfe elektrischer Erregung 192 P.; Apparat zur Erzeugung des bei der Bleiweissfabrikation angewendeten Säuregemisches. 638 P.
- Garrod, A. B., Ueber den Ursprungsort der Harnsäure im thierischen Körper 587 R.
- Gartenmeister, R., Ueber die Siedepunkte und specifischen Volumina normaler Fettsäureester 648 R.
- Gasiorowski, K., s. Dahm, C.
- Gaskell, H., Behandlung von Natriumbicarbonat 886 P.
- Gattermann, L., Ueber die Einwirkung von halogensubstituirten Aminen auf Phenylecyanat 1639 a.
- , und Römer, M., Ueber die Einwirkung von Acetylchlorid auf halogensubstituirte Thiophene 688 a.
- Gauthier, A., Ueber die Alkaloide aus thierischen Geweben 171 R.
- Gautier, H., Wirkung des Chlors auf trockenes Choral 13 R.; Ueber directe Chlorirung des Methylbenzoyls (Acetophenons) 487 R.
- , s. Colson, A.
- Gayon, U., und Duborg, E., Ueber abnorme Abscheidung stickstoffhaltiger Stoffe aus Hefen und Schimmelpilzen 353 R.

- Gehrig, F., Ueber Fermente im Harn 573 R.
- Gehring, G., Chloressigsäures Butyl 475 R.; Verfahren zum Ueberziehen von Metallen, Glas und Thonwaaren u. s. w. mit Farben und Metalloxyden, welche mit den nach dem Patente No. 29891 dargestellten Aluminiumpräparaten oder mit Thonerdeverbindungen versetzt sind 515 R.
- Geissmann, C., s. Nölting, E.
- Gent, J. F., Neuerung in der Bereitung von Cerealine aus Mais 155 P.
- Georgeu, A., Ueber mehrere Doppelsilicate aus Aluminium und Kalium oder Natrium 483 R.; Einwirkung von Luft, Kieselsäure und Kaolin auf die Haloïdsalze der Alkalien. Neue Darstellungsweisen von Salzsäure, Chlor und Jod 483 R.
- Geppert, J., s. Zuntz, N.
- Gerichten, E. von, s. Fischer, O.
- Gerlach, G. Th., Ueber Alkohol und Gemische aus Alkohol und Wasser 41 R.; Specifische Gewichte einiger Lösungen 668 R.
- Gerland, B. W., Ueber Antimonverbindungen, welche zum Drucken und Färben dienen 8 R.
- Gerrard, A. W., Die Reaction des Atropins mit Mercurosalzen 370 R.; Ulexin, eine neue Base aus Ulex Europaeus 838 R.
- Gerson, G., Ueber einige Abkömmlinge der Brenztraubensäure 2963 b.
- Giannetti, C., Ein ökonomisches Colorimeter 550 R.
- Gibbs, W., Untersuchungen über die zusammengesetzten anorganischen Säuren 52 R., 90 R., 334 R.; Weitere Untersuchungen über die zusammengesetzten anorganischen Säuren 815 R.
- Gilbert, J. H., Note über einige Bedingungen der Entwicklung und der Wirksamkeit des Chlorophylls 31 R.
- Gill, J. M., Ueber Citronensäurederivato des *p*-Toluidins 2352 b.
- Gillitzer, A., s. Wagner, L.
- Ginsburg, J., und Bondzynski, S., Ueber die Rhodaninsäure 113 a.
- Gintl, W., s. Noback, G.
- Girard, A., Untersuchungen über die pflanzliche Entwicklung der Zuckerrübe 494 R.; Untersuchungen über die Entwicklung der Zuckerrübe 707 R.
- , J. de, Ueber eine Verbindung des Phosphorwasserstoffs mit Chloralhydrat 485 R.
- Gjers, J., Verfahren zur Ausgleichung der Wärme in Flusseisenblöcken. 122 P.; Gaszerzeuger für Bessemerapparate 719 P.
- Gladstone, G., Ueber die Refraction des Fluors 4 R.
- , J. H., Ueber die ätherischen Oele. III. Specifisches Brechungs- und Dispersionsvermögen 807 R.
- , und Tribe, A., Aluminium-*o*-Kresylat und seine Zersetzung durch Hitze 139 R.
- Gladysz, Th., Verfahren zur Darstellung von Calcium- bzw. Kaliumtartrat 862 P.
- Gläser, G., s. Weidel, H.
- Godofroy, L., Ueber einige gechlorte Aether 292 R.
- Göttig, Ch., Ueber das Verhalten der Alkalihydrosulfide gegen zusammengesetzte Aether 55 R.
- Goldammer, A., Ueber die Löslichkeit des Calciumoxydes nebst einigen Bemerkungen über Kalkwasser 92 R.
- Goldmann, E., Ueber das Schicksal des Cysteins und über die Entstehung der Schwefelsäure im Thierkörper 108 R.
- Goldschmidt, G., Ueber die Einwirkung von Natrium auf einige Bromsubstitutionsproducte des Benzols 248 R.; Untersuchungen über das Papaverin (III) 141 R.; Untersuchungen über Papaverin (IV) 759 R.

- Goldschmidt, Harald, Zur Frage: Ist im Parotidenspeichel ein Ferment vorgebildet vorhanden oder nicht? 771 R.
- , Heinrich, Ueber die Reduction der Aldoxime und Acetoxime 3232 b.
- , und Hönig, M., Ueber Nitrochlor-toluole und Chlortoluidine 2438 b.
- , und Schulhof, L., Ueber das Camphylamin 703 a.
- Goll, O., s. Nietzki, R.
- Gontard, A. A. F., Verfahren und Einrichtung zur Reinigung von Rauchgasen, Luft u. dergl., sowie zur Wiedergewinnung von Verbrennungsproducten 269 P.
- Gooch, F. A., Die Trennung von Titan und Aluminium mit einer Bemerkung über die Trennung von Titan und Eisen 117 R.
- Gortalow, A., und Sutzew, A., Ueber die Einwirkung von Methyljodid und Zink auf Butyron. (Synthese des Methylpropylcarbinols) 60 R.
- Graebe, C., und Feer, A., Ueber die Euxanthongruppe 2607 b.
- , und Guye, Ph., Ueber Diphtalylbildung 695 R.
- , und Rée, A., Ueber einige aus der β -Sulphohtalsäure dargestellte Verbindungen 602 R.
- Grätz, L., Ueber die Elektrizitätsleitung von Salzen unter hohem Druck 731 R.
- Gram, Chr., Ueber die wirksamen Bestandtheile von *Aselepias currassavica*, *Aselepias incarnata* und *Vincetoxicum officinale* 411 R.; Ein Beitrag zur Erklärung des Entstehens der Ptomaine 503 R.
- Grandeau, H., Ueber die Einwirkung des Kaliumsulfats auf Metallphosphate bei hoher Temperatur 325 R.
- Green, A. s. Friswell, R.
- , E. M., Ueber den Werth von Brücke's Methode der Entfernung der störenden Substanzen bei Bestimmung der Glucose im Urin 590 R.
- Green, J. R., Proteinsubstanzen im Milchsaft der Pflanzen 447 R.; Das essbare Vogelnest von *Collocalia nidifica* 622 R.
- , W. D., Ueber eine Fehlerquelle bei Bestimmung des Harnstoffs nach der Hypobromitmethode mit dem Apparate von Russel u. Weit 589 R.
- , s. Marshall, J.
- Greene, W. H., Prioritätsanspruch auf die Darstellung des Methylendiäthyläthers 208 R.
- , F. W., Gewinnung von Oel und Eiweisstoffen aus Korn etc. 802 P.
- Gréhant, N., Ueber die Ausscheidung des Kohlenoxyds nach unvollkommener Vergiftung 357 R.; Priestley's Versuch, mit Wasserthieren u. Wasserpflanzen wiederholt 796 R.
- Gresly, L., Ueber Reduction und Condensation der Homologen der Benzoylbenzoësäure 686 R.; Ueber Bildung von Triphenylmethancarbonsäure aus Phenylphthalid 687 R.
- Grevingk, E., Ueber Azoderivate des Metaxylens 148 b.
- Griepentrog, H., Ueber eine neue Synthese des Triphenylmethans 1876 a.
- Griess, P., Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen 313 a.
- Griffiths, A. B., Chemische und mikroskopische Studien über die Wirkung der Salicylsäure auf Fermente 215 R.; Ueber die Anwendung des schwefelsauren Eisenoxyduls beim Ackerbau 258 R.
- Grimaldi, G. P., Ueber die thermische Ausdehnung einiger Flüssigkeiten bei verschiedenen Drucken 525 R.; Ueber die von Dupré gefundene theoretische Beziehung zwischen dem Volumen, der Temperatur und den Ausdehnungs- und Compressibilitäts-Coëfficienten der Körper 526 R.; Ueber die experimen-

- telle Bestätigung einiger von Heen in seiner Theorie der Flüssigkeiten aufgestellten theoretischen Gleichungen 526 R.
- Grimaux, E., und Lefèvre, L., Verwandlung der Glucosen in Dextrine 699 R.
- Groll, A., Ueber Metanitrodimethylanilin, Metanitrodiäthylanilin und deren Reductionsprodukte 198a.
- Groschans, J. A., Ueber eine Art der Berechnung des Siedepunktes 1 R.; Ueber die specifischen Gewichtskrystallisirter Hydrate, welche analoge Formeln haben und gleiche Anzahl von Wassermolekülen enthalten 1 R.; Ueber die Siedepunkte 1 R.; Ueber einige neue Analogien zwischen den Siede- und Schmelztemperaturen 129 R.; Formel zur Berechnung von Siedepunkten 490a; Ueber die Anwendung des Gesetzes der Densitätszahlen auf einen Fall in der Thermochemie 497a; Beziehungen einfacher Art zwischen dem absoluten Siedepunkt T und dem Molekular-Volumen im flüssigen Zustand 974a.
- Grousilliers, H. de, Verfahren zur Darstellung von Aluminium aus Chloraluminium unter Anwendung von Druck 271 P.
- Grouven, Joh. geb. Huenecke; Grouven, M. und E., Neuordnung in dem Verfahren zur Darstellung von Ammoniumsulfat aus Torfmoor 152 P.
- Gruber, M., s. Frey, M. v.
- Grüne, H., Zur Kenntniss der Azopiänsäure 2299b.
- Guareschi, J., Ueber α -Chlorphthal säure 134a; Neue Untersuchungen über das Naphtalin 554 R.; Umwandlung von Naphtalinderivaten in substituirte Phtalide 1154a.
- Gucci, P., Sulfoderivate des *m*-Phenylendiamins 823 R.; Trennung des Nickels von Kobalt 851 R.
- Günther, C. jr., Verfahren zum Färben von Perlmutter und ähnlichen Muscheln 423 P.
- Guntz, Wirkung der Säuren und Basen auf Brechweinsteinlösungen 650 R.; Ueber die Fluorverbindungen der Metalloide 662 R.
- Gustavson, G., Die Einwirkung von Bromaluminium auf Aethylen und die Bromide der Grenzalkohole 593 R.; Ueber eine vereinfachte Methode der organischen Analyse zur Bestimmung des Kohlenstoffes in Ackererden 881 R.
- Guthzeit, M., s. Conrad, M.
- Guye, P., s. Graebe, C.

H.

- Haarmann, R., s. Tiemann, F.
- Habermann, J., Ueber die Elektrolyse organischer Substanzen 744 R.
- Habisch, H., Verfahren und Apparat, den beim Gefrieren einer wässrigen Flüssigkeit ungesfrorenen Theil aus dem Eise zu entfernen 719 P.
- Hänisch, E. und Schroeder, M., Verfahren und Apparat zur Abscheidung des Wasserdampfes aus seinem Gemisch mit Schwefligsäure 720 P.; Verfahren zur Extraction von phosphorsaurem Kalk aus Phosphaten 860 P.
- Hagemann, G. A., Verfahren zum Decken des Zuckers mit Säure 725 R.
- Hager, H., Naphtol unter Beihülfe der Schwefelsäure ein scharfes Reagens auf Salpetersäure, Salpetrigsäure und freies Chlor 116 R.; Sulfocarbonate als Ersatz des Schwefelwasserstoffes in der qualitativen Analyse und bei Prüfung der Arzneikörper 176 R.; Ammonium- und Kaliumsulfocarbonat, ein Ersatz des Schwefelwasserstoffes und Schwefelammoniums 176 R.; Anwendung der Sulfocarbonate des Ammoniums und Kaliums in der qualitativen und quantitativen Analyse 176 R.; Ver-

- wendung des Ammoniumsulfocarbonats für die chemische Analyse an Stelle des Schwefelwasserstoffes und Schwefelammoniums 177 *R.*; Cyanidirtes Ferrichlorid, ein sehr empfindliches Reagens 178 *R.*; Cyanidirtes Ferrichlorid, ein Reagens auf Aldehyde, Wasserstoffsperoxyd, Tannin u. s. w., als Verunreinigungen des Aethers 178 *R.*; Naphtol als Reagens auf freies Chlor und Brom 178 *R.*; Reagens auf Benzoësäure aus Benzoë sublimirt und auf Benzoësäure über Harz sublimirt 183 *R.*; Chemische Reactionen zum Nachweise des Terpentins 184 *R.*
- Haller, Darstellung des Benzoylcyanessigäthers und des Cyanacetophenons 15 *R.*
- , A., Einwirkung des alkoholischen Kalis auf Harnstoff, Sulfoharnstoff und einige substituirte Harnstoffe. Umgekehrte Wöhler'sche Reaction 338 *R.*; Isomere der Camphole und Campherarten 699 *R.*; Isomere der Camphole und Campherarten: Baldrianamphol 699 *R.*; Neue Eigenschaften des Cyancamphers 682 *R.*
- Hamborg, A., Beiträge zur Chemie des Meerwassers 133 *R.*; Beiträge zur Chemie des Meerwassers 389 *R.*
- Hammursten, O., Ueber den Gehalt des Caseins an Schwefel und über die Bestimmung des Schwefels in Proteinsubstanzen 110 *R.*; Studien über Mucin und mucinähnliche Substanzen 405 *R.*
- Hammerschlag, W., Ueber einige Chlor- und Bromderivate des Anthracens 1106 *a.*
- Hanau, A., Experimentelle Untersuchungen über die Physiologie der Darmsecretion 626 *R.*
- Hand, A., Zur Kenntniss einiger Benzolderivate 687 *R.*
- Hanlon, J., Apparat zur Erzeugung von Gas 153 *P.*
- Hanriot, Zerfall von fetten Säuren durch Hitze 12 *R.*; Wirkung des Wasserstoffsperoxydes auf Benzoësäure bei Gegenwart von Schwefelsäure 488 *R.*
- Hanson, J., Reinigung städtischer Abflusswässer 326 *P.*; Reinigung von Leuchtgas 472 *P.*
- Hanssen, A., Beiträge zur Kenntniss des Brucins 520 *a.*
- Hantzsch, A., Ueber Ammoniumderivate von Säureäthern des Pyridins und Chinolins 31 *a.*; Synthese von Furfurderivaten der Naphtalinreihe 1290 *a.*; Die Constitution der Nitranilsäure 2398 *b.*; Einwirkung von Phosphorpentasulfid und Ammoniak auf complicirtere Furfurderivate 2400 *b.*; Furfurderivate aus Resorcin und Chloracetessigäther 2927 *b.*
- , und Lang, E., Zur Kenntniss der Cumaron- α -carbonsäuren 1298 *a.*
- , und Löwy, K., Ueber neue Chinderivate aus Succinylornsteinäther 26 *a.*
- , und Pfeiffer, G., Ueber Furfurkörper der Phenanthrenreihe 1301 *a.*
- , und Weiss, L., Ueber symmetrische Pyridintetracarbonsäure und β - β -Pyridindicarbonsäure 284 *a.*; Zur Isomerie der Pyridindicarbonsäuren 289 *a.*
- Hardy, E. und Calmels, G., Ueber Pilocarpin 490 *R.*; Ueber Jaborin 491 *R.*; Spaltungen des Pilocarpins 703 *R.*; Beurtheilung der Reactionen des Pilocarpins 703 *R.*
- Harnaack, E., Ueber einen basischen Bestandtheil des Pilocarpins in den Jaborandiblättern 357 *R.*; Ueber die Alkaloide der Jaborandiblätter 613 *R.*
- , und Dietrich, E., Ueber die Wirkungen des Rubidium- und Cäsiumchlorids auf den quergestreiften Muskel des Frosches 171 *R.*
- Harper, D., s. Penfield, S.
- Harperath, L., Molasse-Entzuckerung

- rung mittelst Kalk und Magnesia 76 P.
 Haslam, A. E., Note über die Löslichkeit von Baryumsulfat in Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure 201 R.
 Haswell, A. E., Eine neue indirecte Fluorbestimmung von S. Bein 464 R.
 Hatschek, A. und Zega, A., Ueber die Einwirkung von *p*-Toluidin auf Resorcin und Hydrochinon 246 R.
 Haunin, F., s. Kindell, A.
 Hauser, G., Ueber das Vorkommen von Mikroorganismen im lebenden Gewebe gesunder Thiere 461 R.
 Haushofer, K., Beiträge zur mikroskopischen Analyse 630 R.
 Hautefeuille, P. und Margottet, J., Ueber die Verbindungen der Phosphorsäure mit Titansäure, Zirkonoxide und Zinnsäure 387 R.
 Havemann, C. H. T., Verfahren zur directen Gewinnung metallischen Bleies 271 P.
 Hayercraft, J. B., Eine neue Methode für die quantitative Bestimmung der Harnsäure 320 R.
 Hayem, G., Neue Untersuchungen über die Gifte oder Medicamente, welche Hämoglobin in Methämoglobin verwandeln 356 R.
 Hazura, K., s. Bauer, A.
 Headden, W. P., und Sadler, jr. B., Versuche über die Anwendbarkeit der Marsh-Berzelius'schen Methode zur quantitativen Bestimmung von Arsenik 116 R.
 Hecht, H., Ueber die Einwirkung von Monaminen auf Citronensäure 26146.
 —, O., s. Iwig, F.
 Heckel, E., und Schlagdenhauffen, F., Ueber das Guttapercha aus *Bassia* (*Butyrospermum*) *Parkii*, G. Don. und seine chemische Zusammensetzung 29 R.; Ueber die Anwesenheit des Cholesterins in einigen neuen vegetabilischen Fetten 492 R.; Anwesenheit von Lecithin in Pflanzen 758 R.
 Hoffter, A., Die Ausscheidung des Schwefels im Harn 560 R.
 —, L., Verfahren zur Herstellung von trockenem Alizarin, welches mit Wasser zu Brei von der Natur des Alizarins en pâte zerfällt 641 P.
 Hegel, S., Ueber einige Indolderivate 301 R.
 Heide, W. v. d., Ueber die cumulative Wirkung des Digitalins und Holleboresins 33 R.
 Heidemann, J. N., Schiesspulver 326 R.
 Heidelberg, T., s. Heumann, K.
 Heine mann, C., Ein eigenthümlicher Fall von Methämoglobinurie bei Intermitenz 580 R.
 Hemilian, W., Ueber Diphenylmethoxylymethan u. Diphenylorthoxylymethan 30616.
 Henke, G., Ueber den Milchsaft einiger Euphorbiaceen 841 R.
 Henneberg, W. und Stohmann, F., Ueber die Bedeutung der Cellulosegährung für die Ernährung der Thiere 458 R.
 Henninger, M. A., Ueber einige Derivate des Erythrits und die Formine der mehrbasischen Alkohole 209 R.
 —, s. Wurtz.
 Henry, L., Ueber die normalen und primären Monochlorbutyrylderivate 12 R.; Ueber γ -Brom- und -Jodbuttersäure 165 R.; Ueber den Methylendiäthyläther 292 R.; Ueber die Flüchtigkeit der sauerstoffhaltigen Nitrile 294 R.; Ueber Malononitril, $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ 485 R.; Ueber normale Dinitrile $\text{CN} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)\text{NCN}$ 681 R.; Ueber die Vergleichung der Flüchtigkeit von Methylverbindungen in den verschiedenen Gruppen der negativen Elemente 743 R.; Ueber die monohalogenisirten Acetonitrile 743 R.

- Hensgen, G., Die Sulfate von Antimon und Wismuth, und die Wirkung des Wassers und der Chlorwasserstoffsäure auf diese Salze 432 R.
- , M. C., Ueber die Verbindungen des Manganoxyds mit der Chromsäure und über die Doppelsalze des Manganchromats mit den Chromaten des Kaliums und Ammoniums 8 R.
- Hentschel, W., Ueber einige Abkömmlinge des carbanilsauren Methyls 820 R.
- Hepp, E., s. Fischer, O.
- Herberts, H., Apparate zur Verwerthung flüssiger Kohlensäure und zur Regenerirung derselben 373 P.
- Herles, F., s. Napravit, F.
- Hermite, Eug., Verfahren zum Bleichen von Textilstoffen und Papierzeug 472 P.
- Herrmann, A., s. Leuckart, A.
- , F., Ueber die Rückbildung des Succinylbernsteinsäureesters aus Dioxyphtalsäureester 702a; Berichtigung: Ueber den Chinondihydroparadicarbonsäureester 2229b; Ueber Mischkrystalle 2235b.
- Herroun, E., s. Bloxam, P.
- Horzberg, H., Neuerung an Koksöfen mit Theer- und Ammoniakgewinnung 125 P.
- , s. Stohmann, F.
- Horzfeld, A., Die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts der organischen Substanz im Wasser 2618b.
- , und Winter, H., Ueber Lävulose 390a.
- Herzig, J., Studien über Quercetin und seine Derivate (II) 27 R.; Ueber einige Derivate des Phloroglucins 28 R.; Ueber Rhamnin und Rhamnetin 28 R.
- , s. Weidel, H.
- Hess, O., Einwirkung von Bromacetonphenon auf Phenylhydrazin 303 R.
- Hesse, O., Zur Kenntniss der Alkaloide der Berberideen 3190b.; Noten über Chininsulfat 351 R.; 449 R.; Note über Chininhydrat 449 R.; Zur Kenntniss des Lactucerin 701 R.; Zur Kenntniss des Pseudomorphins 702 R.; Ueber Cinchol 702 R.; Ueber die China bicolor 702 R.; Nachträgliche Bemerkungen über Pseudomorphin 758 R.
- Heumann, K., und Heidelberg, Th., Ueber den Einfluss substituierender Elemente und Radicale auf die Nuance einiger Farbstoffe. I. 1989b.
- , und Mentha, Eug., Ueber Monochlorazo- und -hydrazobenzol und das Verhalten des letzteren zu Säuren 1686a.
- , s. a. Mentha, E.
- Heusler, F., s. Anschütz, R.
- Heydrich, C., Ueber einige Triphenylaminderivate 758a.
- Heyer, C., Zur Wasserbestimmung in Strontianhydrat 3222b; Ueber Strontianhydrat 2684b; Verfahren zur Darstellung alkalifreier Carbonate der Erdalkalien 887 P.
- Heymann, B., und Koenigs, W., Ueber die Oxydation von Homologen der Phenole 704a; 3304b.
- Higgin, W. H., Natriumbichromat 468 P.
- Hilger, A., Cyclamin und seine Zeretzungsproducte 106 R.
- Hill, H. B., Ueber Dibromacrylsäuren (Eine Berichtigung.) 1396a.
- , und Sanger, C. R., Ueber Brombrenzschleimsäuren 241 R.
- Hille, F., Reinigung städtischer Abflusswässer 326 R.
- Hiller, s. Rohrman, L.
- Hills, F. C., Reinigen von Gaswasser 225 P.
- Hillyer, W., s. Remson, J.
- Hinsberg, O., Ueber Chinoxaline (IV) 483a; Ueber *p*-Amidochinoxalin 1253a; Zur Constitution der Aldehydine 2025b.
- Hirn, G. A., Experimentaluntersuchungen über die Geschwindigkeit, welche ein Gas annimmt, wenn es

- von grösserem zu kleinerem Drucke übergeht 380 R.
- Hirschler, A., Bildung von Ammoniak bei der Pankreasverdauung von Fibrin 772 R.; Ueber den Einfluss der Kohlehydrate und einiger anderer Körper der Fettsäurereihe auf die Eiweissfäulniss 772 R.
- Hirzel, H., Verfahren und Apparat zur Destillation und gleichzeitigen Reinigung von Petroleum, Theer und Theerölen, Harz und Harzölen u. dgl. eventuell auch zur Zersetzung derselben und gleichzeitigen Reinigung der Zersetzungsproducte 121 P.
- , s. Claus, A.
- Hjelt, Edv., Oxydation des Phtalalkohols 411 a; Phtalid aus *o*-Tolylsäure 412 a; Einwirkung von Schwefelsäure auf Phtalalkohol 1538 a.
- , und Gadd, M., Ueber Pseudocumenylalkohol 867 a.
- Hoch, R., s. Claus, A.
- Hönig, M., Ueber die Einwirkung von Brom und Wasser auf Lävulose 171 a.
- , u. Schubert, St., Zur Kenntniss der Kohlenhydrate [I. Abhandlung] 748 R.
- , und Zatzek, E., Ueber die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf unterschwefligsaures Natron 229 R.
- , s. Goldschmidt, H.
- Höper, J. F., Apparate zum Concentriren und Eintrocknen mittelst überhitzten Dampfes 44 P.
- Hörenz, O., Verfahren zum Emailliren und Decoriren von Eisen, Metallen und Thonwaaren 152 P.
- Hösslin, R., Ein neues Reagens auf freie Säure 847 R.
- Hötte, B., Einwirkung von Phenylhydrazin auf Anhydride organischer Säuren 69 R.
- Hoff, J. H. van't, Das chemische Gleichgewicht im Gasezustande oder in verdünnten Lösungen 48 R.; Ueber die Dissociation des Hydrates HBr. 2H₂O 281 R.
- Hoff, J. H. van't, und Deventer, Ch. M. van, Ueber die Umwandlungstemperatur bei chemischer Zersetzung 2142 b.
- Hoffmann, A., Ueber eine Verbindung der Brenztraubensäure mit Hippursäure 2554 b.
- Hofmann, A. W., Zur Geschichte der Cyanursäureäther 2061 b; Nachträgliches über das chlorirte Methylisocyanurat und die Constitution der Cyanursäuren 2084 b; Nekrolog auf W. La Coste 1 a; auf E. Linnemann 1149 a; auf F. Filipuzzi 2941 b; auf M. Websky 3077 b.
- , s. a. Amsel, H.
- Hofmeister, F., Untersuchungen über Resorption und Assimilation der Nährstoffe. 1. Mittheilung 36 R.; 2. Mittheilung 580 R.
- Holgate, G., Conserviren von Fleisch 475 P.
- Holliday, J., Färben mit Azofarbstoffen 519 P.
- Holovtschiner, E., Ueber Ptyalin und Labferment im menschlichen Harn 575 R.
- Holzmann, C., Ueber das Wesen der Blutgerinnung 450 R.
- Homolka, B., Ueber das Cantharidin 1082 a.
- , und Löw, W., Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Nitroterephthalaldehyd 1090 a.
- , s. Cornelius, H.
- Honigmann, M., Verfahren der Conservirung der kupfernen Gefässe beim Eindampfen von Natron- oder Kalilauge und beim Betriebe des Natron dampfkessels 632 P.
- Hood, J. J., Chromate und Bichromate 857 P.
- Hoogeworff, S., und Dorp, W. A. van, Ueber die Producte der Oxydation des Isochinolins durch Kaliumpermanganat 27 R.
- Hooper, D., Die optische Untersuchungsmethode für schwefelsaures Chinin 853 P.

- Hopp, E., s. Fischer, O.
- Hoppe-Seyler, F., Ueber Activirung von Sauerstoff durch Wasserstoff im Entstehungsmomente 496 R.; Ueber Blutfarbstoffe und ihre Zersetzungsproducte 606 R.; Ueber Gährung der Cellulose mit Bildung von Methan und Kohlensäure 766 R.; 879 R.
- Horbaczewski, J., und Kanera, F., Ueber den Einfluss von Glycerin, Zucker und Fett auf die Ausscheidung der Harnsäure beim Menschen 400 R.
- Horstmann, A., Ueber die Vergleichbarkeit flüssiger Verbindungen in Bezug auf ihr Volum bei den Siedepunkten und bei anderen Temperaturen 1579a.
- Hosemann, P., und Fiegel, B., Verfahren zur Isolirung und Präparirung von Gespinnstfasern 723 P.
- Howard, W. C., und Roser, W., Ueber Thebain 1596a.
- Howatson, A., Apparat zum Weichmachen von Wasser mittelst Kalk 124 P.
- Hüfner, G., Wirkt ausgekochtes, völlig sauerstoffreies Wasser zersetzend auf Oxyhämoglobin? 768 P.
- Hugou neng, L., Monochloressigsäure-äthyläther 292 R.
- Huhn, A., Beiträge zur Kenntniss der aromatischen Carbodiimide 2404b.
- Humpidge, T. S., Ueber das Atomgewicht des Berylliums 202 R.
- Hunt, F. St., Ein elektrischer Ofen zur Reduction strengflüssiger Metalle 10 R.
- Huntington, A. K., Kohlenoxyd 123 R.; Verfahren zur Gewinnung von Kohlenoxydgas aus Ofen- und Gasgeneratoren mittelst Kupferchlorürlösung 324 R.
- Hurter, F., s. Deacon, H.
- Huss, N., Modificirtes Verfahren der Sourenschein'schen Methode zur Bestimmung des Phosphorgehaltes in Eisen und Stahl 629 R.
- Hussenot, H., Darstellung der sublimirten Oxalsäure 435 R.
- Hutchings, W. M., Analyse von Silicaten in Verbindung mit Löthrohrbestimmungen 851 R.
- I.
- Igelström, Ein neues Arsenikmineral 389 R.
- Ihmori, T., Ueber die Aufnahme des Quecksilberdampfes durch Platinmohr 382 R.
- , s. Warburg, S.
- Iles, M. W., Ueber das Verhalten von Silber- und Kieselverbindungen, mit Beschreibung eines neuen Silberoxydes 202 R.
- Ilinski, M., I. Ueber die Nitrosnaphtole und einige Derivate derselben 340a; II. Ueber das Dinitrosonaphtalin 349a.
- Imperatori, L., Verfahren zur Gewinnung von Phosphaten aus phosphorhaltigem Eisen mittelst Alkalisulfats 190 P.; Verfahren zur Gewinnung von Alkaliphosphaten aus Schmelzen von Thomasschlacken oder sonstigen Kalkphosphaten mit Alkalisulfaten und Kohle 634 P.; Verfahren zur Gewinnung von Natrium- oder Kaliumphosphat aus Ferrophosphor 634 P.
- Irving, A., Dissociation und Contactwirkung 644 R.; Zersetzung von Ammoniak durch Elektrolyse, ein Vorlesungsexperiment 669 R.
- Isambert, F., Einwirkung des Chlorwasserstoffgases auf Eisen 201 R.; Einwirkung des Bleioxyds auf Salmiak 477 R.; Ueber Phosphorpentarsulfid 480 R.
- Isbert, A., Zur Kenntniss des Acetessigäthers und einiger seiner Abkömmlinge 684 R.
- Israel, B., Zur Kenntniss der Wisnuthwirkung 510 R.
- , A., Ueber den Propiopropionsäureäthyläther 99 R.
- Istrati, Ueber die gechlorten Aethylbenzole 62 R.

- Iwand, M., s. Rudolph u. Kühne.
- Iwig, F., und Hecht, O., Ueber die Producte der trockenen Destillation einiger fettsauren Silbersalze 238a; Ueber die Producte der Oxydation des Mannits mit übermangansaurom Kalium 468a, 1561a; Notiz über die Calciumsalze der Aepfelsäure 678 R.
- Izarn, s. Chibret.
- J.**
- Jackson, L. C., und Comey, A. M., Ueber die Einwirkung des Fluorsiliciums auf organische Basen 3194b.
- , und Wing, J. F., Ueber Benzotrisulfosäure 898a; Ueber die Einwirkung von Natrium auf Tribenzylamin 900a; Ueber die directe Umwandlung der aromatischen Sulfosäuren in die entsprechenden Amidoverbindungen 902a.
- Jacobsen, E., Verwendung aromatischer Hydrazine zum Verstärken und Entwickeln von Negativ-Trockenplatten, Diapositiven und Emulsionspapieren 194 P. 726 R.
- , O., Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Durol und über das dritte Tetramethylbenzol 1209a; Ueber Pseudocumolsulfonsäuren und Brompseudocumolsulfonsäuren 1218a; Beitrag zur Kenntniss der zwischen 170 und 200° siedenden Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheeröles 2511b; Ueber Aethylxylole 2515b; Ueber das Hemellithol 2517b.
- Jacobson, P., Ueber Bildung von Anhydroverbindungen des Orthoamidophenylmercaptans aus Thioaniliden 1067a; Oxydationsproducte des Phenylsulfurethans 1811a.
- , s. Biedermann, A.
- Jacoby, O., Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Capronitril 1500a; Ueber Abkömmlinge des Acetophenons, Zimmtsäuremethylketons und Benzils 1514a.
- Jäger, s. Wassermann.
- Jaekel, H., Ueber eine Disulfosäure des Thiophens und die entsprechende Dicarbonsäure 184a; Notiz zur Thiophendisulfosäure 1066a.
- Jahn, H., Ueber die Aequivalenz von chemischer Energie und Stromenergie 381 R.; Ueber die Beziehung von chemischer Energie und Stromenergie galvanischer Elemente 525 R.; Ueber die galvanische Polarisation 525 R.
- , s. Pebal, I.
- Jahoda, R., Ueber einige neue Salze des Papaverins 760 R.
- Jaksch, R. von, Ueber das Vorkommen von flüchtigen Fettsäuren im Urin unter physiologischen und pathologischen Verhältnissen 780 R.; Ueber Acetonurie und Diacoturie. Epilepsia acetonica, ein Beitrag zur Lehre von den Autointoxicationen 781 R.
- James, S. W., Ueber die Wirkung von Phosphorpentachlorid auf Diäthylacetessigäther 100 R.; Ueber die Synthese des Acetessigäthers aus Cyanaceton 101 R.; Derivate des Taurins 601 R.
- Jannasch, P., und Meyer, V., Ueber organische Elementaranalyse 949a; Ueber die Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalts organischer Substanzen durch eine und dieselbe Verbrennung 710 R.
- Janovsky, J. V., Ueber Nitroazokörper und Bromsubstitutionsproducte des Azobenzols 440 R.
- , und Erb, L., Zur Kenntniss der directen Brom- und Nitrosubstitutionsproducte der Azokörper 2155b.
- Jansson, J., Ueber die Absorptionsspectren des Sauerstoffs 479 R.
- Japp, F., und Raschen, J., Ueber die Einwirkung von Phosphorsulfid auf Benzophenon 601 R..
- , und Wynno, P., Ueber die Einwirkung von Aldehyden und Am-

- moniak auf Benzil 600 *R.*; Ueber Imabenzil 601 *R.*
- Jaquemin, G., Urethan vom Gesichtspunkt der chemischen Analyse 712 *R.*
- Jeanneil, G., Veränderte Löslichkeit gewisser Chloride in Wasser bei Gegenwart von Salzsäure 740 *R.*
- Jebb, W. T., Bereitung von Stärke, Bier und Spiritus aus Mais 890 *P.*
- Jellinek, G., Zur Kenntniss des Claus'schen Dichinolins 754 *R.*
- Jonsch, E., Ueber die chemische Zusammensetzung einiger keramischer Alterthümer der Provinz Brandenburg 2850*b*; Beiträge zur Kenntniss des Tetracalciumphosphats und der basischen Convertorschlacke 3093*b*.
- Jesurun, J. A., Ueber das *m*-Isocymphenol 1413*a*.
- Joannis, Ueber zwei verschiedene Zustände des schwarzen Kupferoxyds 525 *R.*
- Jodin, V., Einwirkung des Lichtes auf Schützenberger's Reagens 357 *R.*; Studien über das Chlorophyll 149 *R.*
- Jørgensen, S. M., Zur Constitution der Platinbasen 529 *R.*
- Johansson, J. E., Ueber das Verhalten des Serumalbumins zu Säuren und Neutralsalzen 112 *R.*
- John, F., s. Michael, A.
- Johnson, G. St., Ein Apparat für continuirliche Extraction von festen Stoffen durch flüchtige Lösungsmittel 11 *R.*; Ueber Silbernitrat 742 *R.*
- , und Eiolart, A., Ueber die Bestimmung des Stickstoffs durch Verbrennung 221 *R.*
- Johnstone, A., s. Wiggin, H.
- , W., Anwendung von Essigsäure in der Milchanalyse 185 *R.*
- Jolles, A., Apparat zum Auswaschen und Trocknen von Niederschlägen bei möglichstem Abschluss der Kohlensäure der Luft 631 *R.*
- Joly, A., Untersuchungen über die Unterphosphorsäure 9 *R.*; Ueber die Darstellung der Unterphosphorsäure 9 *R.*; Ueber die Hydrate der Arsen-säure 47 *R.*; Ueber die Hydrate der Unterphosphorsäure 94 *R.*; Thermische Untersuchungen über Unterphosphorsäure 131 *R.*; Ueber eine Darstellungsmethode der Orthophosphorsäure und die Titration der Phosphor- und Arsensäure mittelst verschiedener Indicatoren 179 *R.*; Ueber die Zersetzungsproducte der Unterphosphorsäure 290 *R.*; Ueber die Zersetzungsproducte der Unterphosphorsäure; secundäres Hydrat 386 *R.*
- Joly, A., und Duffet, H., Ueber orthophosphorsaures und arsensaures Natrium 480 *R.*
- Jones, E. W. T., Bestimmung des Eisens und der Thonerde in Phosphaten 221 *R.*
- Jordan, A. E., und Turner, Th., Ueber den Zustand des Siliciums im Roheisen 432 *R.*
- Joubert, J., Ueber die Krystallisation d. traubensauren Natriumammoniums 239 *R.*
- Joy, W., Brennen von Cementmischungen unter Einführung derselben als Brei in den Ofen 273 *P.*
- Jürgens, A., Beiträge zur Kenntniss der Alkaloide des Aconitum Napellus 351 *R.*
- Julien, M., und Blumsky, M., Apparat zur Destillation von Fettsäuren und anderen Producten mittelst überhitzten Dampfes 637 *P.*
- Julius, P., Ueber die Zusammensetzung des Magdalarothes 1365*a*; Ueber ein neues Diamidodinaaphthyl 2549*b*.
- Just, F., Ueber einige neue Imidchlorido und über die Producte ihrer Umsetzung mit Natriummalonsäure-ester 979*a*; Ueber die Umsetzung von Phenylhydrazin mit Säureamiden 1201*a*; Ueber die Reaction zwischen Oximidverbindungen und Phenylhydrazin 1205*a*; Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Amido-

- verbindungen der Benzolreihe 1207 *a*;
Synthesen in der Chinolinreihe 1462 *a*;
1541 *a*; Verfahren zur Darstellung
substituierter Chinolinderivate aus
Imidechloriden und Malonsäure- bezw.
Acetessigestern 45 *P*.
- K.**
- Kachler, J., Ueber Mannit im Cam-
bialsaft der Fichte 748 *R*.
- Kaemmerer, H., Ueber die Löslich-
keitsverhältnisse des Disilberchromats
178 *R*.
- Kaewurm, A., Ueber Condensations-
producte aromatischer Basen mit
Aldehyden 742 *a*.
- Kahlbaum, G. W. A., Weitere Be-
lege für die Differenz von Siede-
punkt und Kochpunkt 943 *a*; Thermo-
regulator 2860 *b*; Die Kochpunkte der
Fettsäuren $C_2H_4O_2$ — $C_5H_{10}O_2$ 2863 *b*;
Der Einfluss des atmosphärischen
Druckwechsels auf den Kochpunkt
der Körper 3098 *b*; Apparat für Ten-
sionsbestimmungen 2954 *b*.
- Kalcsinsky, A., Ueber einen Thermo-
regulator mit elektrischem Glocken-
signal 631 *R*.
- Kaliwerke Aschersleben, Ein-
richtung zur continuirlichen Ent-
leerung der im Vacuum eingedampft-
en Laugen und der mit denselben
abgeschiedenen Salze 150 *P*.
- Kalman, W., Beitrag zur Titer-
stellung von Jodlösungen 728 *a*; Neue
Methode zur Bestimmung des Phos-
phors in Roheisen und Stahl 41 *R*.
- Kanera, F., s. Horbaczowski, J.
- Kanonnikoff, J., Untersuchungen
über das Lichtbrechungsvermögen
chemischer Verbindungen (II. Ab-
handlung) 4 *R*.
- Kappel, S., Ueber die Bildung von
Nitraten 818 *R*.
- Kasalowsky, J., Osmoseapparat mit
ausgebildeter Gegenströmung 46 *P*.
- Kassner, G., Verfahren zur Gewinnung
von Kautschuk, Wachs, Fett, Farb-
stoffen, Futtermittel und Pflanzen-
wolle aus *Sonchus oleraceus*, *Ascle-
pias Syriaca* und ähnliche Pflanzen
75 *P*; Ueber *Asclepias Cornuti* und
die verwandten Arten 839 *P*.
- Kauder, G., Zur Kenntniss der Ei-
weisskörper des Blutserums 611 *R*.
- Kaysor, A., Young, A. B., und
Williams, H., Sodaprocess 632 *P*.
- Kaysser, D., Apparat und Verfahren
zur Brauchbarmachung von Brau-
wasser 475 *P*.
- Kohrmann, Fr., Ueber eine neue
Klasse von Salzen des Kobaltoxydes
3101 *b*.
- Keiser, E. H., Ein neuer Apparat zur
Messung und Analyse der Gase
418 *R*; Vorlesungsversuch zur De-
monstration der Volumzusammen-
setzung von Stickoxyd und Stick-
oxydul 538 *R*.
- Kelbe, W., Ueber die Abspaltung der
Kohlenwasserstoffe aus den aroma-
tischen Sulfosäuren mittelst über-
hitzten Wasserdampfes 92 *a*; Ueber
das Vorkommen des gewöhnlichen
Cymols und eines aromatischen
Kohlenwasserstoffs, $C_{12}H_{12}$, im Harz-
geist 1969 *b*.
- , und Czarnomski, N. von, Ueber
die Einwirkung von Brom und
Wasser auf die α -*m*-Isocymolsulfosäure
und über die Constitution der
 α - und β -*m*-Isocymolsulfosäure 750 *R*.
- , und Koschnitzky, M., Ueber die
Einwirkung von Brom auf die wäs-
serige Lösung der *p*-Cymolsulfosäure
1730 *a*.
- , und Pathe, K., Ueber die Ein-
wirkung von Brom auf die wässerige
Lösung der Pseudocymolsulfosäure,
und über das Tetramethylbenzol,
 $C_6H_2(CH_3)_4$ (1:2:3:4) 1546 *a*.
- , und Pfeiffer, G., Ueber die
m- und *p*-Isobutylbenzoesäure, und
über das Isobutylbenzol 1723 *a*.
- , und Stein, H., Ueber die Ein-
wirkung von Brom auf die wässrigen

- Lösungen der Xylolsulfosäuren 2137*b*.
- Kellner, C., und Ritter, E.
- , O., Untersuchungen über die Wirkung des Eisenoxyduls auf die Vegetation 256 *R*.
- Kerez, C., Ueber die Einwirkung von Halogenverbindungen des Aluminiums auf halogensubstituirte Kohlenwasserstoffe 167 *R*.
- Kern, A., Verfahren zur Darstellung von Dialkylamidothiobenzoësäurechloriden bezw. den entsprechenden Säuren und von Tetraalkyldiamidothioketonen aus Kohlenstoffsulfochlorid und tertiären aromatischen Aminen 889 *P*.
- Kiliani, H., Ueber das Cyanhydrin der Lävulose 221*a*; Ueber Aethyl-*n*-propyllessigsäure 227*a*; Ueber die Einwirkung von Blausäure auf Dextrose 767*a*; Ueber die Constitution der Dextrosecarbonsäure 1128 *a*; Ueber das Lacton der Lävulosecarbonsäure 1914*b*; Ueber normale Pentoxypimelinsäure bezw. deren Lacton 1916*b*; Ueber Arabinose 3029*b*.
- Kindel, A., und Hannin, F., Zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 318 *R*.
- Kingzett, C. F., Bemerkungen über russisches Terpentin und die Oxydation desselben durch atmosphärische Luft 208 *R*.
- Kinkelin, F., s. Miller, W. v.
- Kissling, R., Der Einfluss des Arsengehalts auf das Volumgewicht der 66 grädigen Schwefelsäure des Handels 668 *R*.
- Klason, P., Ueber die Bestimmung von Schwefel und Haloïden in organischen Verbindungen 1910*b*; Ueber die durch Inversion von Lichenin entstehende Zuckerart 2541*b*; Ueber Toluoldisulfosäuren 2887*b*; Ueber Cyanursäure, Di- und Trithiocyanursäure 136 *R*; Ueber Melamverbindungen 340 *R*; Ueber normale Melamine 340 *R*; Ueber das Radical-Cyanur und seine Verbindungen mit Halogenen 599 *R*.
- Kloeman n, S., Verhalten von nitrirten Acetaniliden und -naphtaliden gegen Alkali 334*a*; Ueber eine eigenthümliche Reaction der Malonsäure 2030*b*.
- , s. Liebermann, C.
- Klein, D., Ueber Tellurbrechweinstein 95 *R*; Ueber die wasserfreie tellurige Säure und ihre Verbindungen mit Säuren 537 *R*.
- , und Berg, A., Ueber eine wenig bekannte Ursache der Corrosion von Dampfkesseln 484 *R*.
- , E., Ueber das elektrische Leitungsvermögen von Doppelsalzen 195 *R*; Bacteriologische Untersuchung vom biologischen Gesichtspunkte aus 355 *R*.
- , J., Zur Bestimmung der Phosphorsäure in den Thomasschlacken 514 *R*.
- Klikowicz, S., Ueber den Einfluss einiger Arzneimittel auf die künstliche Magenverdauung 512 *R*.
- Klinger, H., Ueber das Isobenzil und die Einwirkung des Sonnenlichts auf einige organische Substanzen 1862*a*.
- Klobb, T., Verbindungen des Ammoniaks mit Metallpermanganaten 740 *R*.
- Klobukow, N. von, Ueber die Zersetzung des Aethylätherdampfes durch den Inductionsfunkenstrom 594 *R*.
- Klotz, C., s. Knorr, L.
- , K., s. Lellmann, E.
- Knapp, F., Ultramarinblau auf nassem Wege 871 *R*.
- Knerr, E., s. Smith *P*.
- Knoop, C. H., Pressglasformen aus einer Legirung von Eisen mit Nickel oder Kobalt 73 *P*.
- Knop, W., Ueber Azotometrie und Azotometer 631 *R*.
- Knorr, L., Ammoniak als Reagens

- auf Doppelketone der Stellung I. 4
46a.
- Knorr, L., und Klotz, C., Reducions-
versuche mit Oxylepidin und Me-
thyllepidon 3299 b.
- , Berichtigung 3303 b.
- , Synthetische Versuche mit dem
Acetessigäther 827 R.
- Knorre, G. v., Zur Kenntniss der
Parawolframate 819a.
- Koch, H., s. Fischer, E.
- Köhler, A., Ueber Nitroderivate des
Methyluracils 826 R.
- Königs, W., und Nef, J. U., Ueber
Py-3-Phenylchinaldinsäure und Py-
3-Phenylchinolin 2427b.
- , s. a. Comstock, W.
- , s. a. Feer, A.
- , s. a. Heymann, B.
- Koffler, Fr. W., und Zwierzina, E.,
Verfahren zum Ueberziehen von
Eisenblech und Eisengegenständen
mit Metallen oder Legirungen auf
heissem Wege 799 P.
- Kohn, C. A., Einige Ammoniumver-
bindungen und andere Derivate von
 α -1'-Hydroxychinolin 602 R.
- , C., s. Fischer, O.
- , O., s. Nölting, E.
- Kollrepp, A., Ueber Derivate der
gechlorten *p*-Nitrophenole 691 R.
- Kopp, H., Ueber die Beziehungen
zwischen der specifischen Wärme und
der chemischen Zusammensetzung bei
starrten organischen Verbindungen
813a.
- Koppe, M., s. Gabriel, S.
- Koral, M., Die Inversion des Rohr-
zuckers durch Benzoësäure und die
Oxybenzoësäuren 593 R.
- Koreff, R., Ueber einige Abkömmlinge
des β -Naphthochinons 176a.
- Koschnitzky, M., s. Kelbe, W.
- Koamann, B., Sprengpatrone für
Bergwerke, gefüllt mit Schwefelsäure
und Zinkstaub 191 P.
- Kossel, A., Ueber das Nuclein im
Dotter des Hühneries 316 R.; Wei-
tero Beiträge zur Chemie des Zell-
kerns 770 R.
- Kostanocki, St. v., Ueber die Syn-
these des β -Orcins 2318b; Ueber
die Bildung von Euxanthinsäure aus
Euxanthon mit Hilfe des thiorischen
Organismus 2918a.
- , s. Liebermann, C.
- Kowalewsky, N., Essigsäures Uran-
oxyd, ein Reagens auf Albuminstoffe
43 R.
- Krafft, F., Ueber einige höhere Nor-
malparaffine, C_nH_{2n+2} . III. 2218b;
Ueber einige hochmoleculare Benzol-
derivate 2982b.
- Kratschmer, Ueber die Verwend-
barkeit des bromsauren Natrons in
der Maassanalyse 39 R.; Zur Frage
der Glykosurie 787 R.
- Kraut, K., Verfahren zur Darstellung
von basischem Phosphatmehl durch
Glühen von mineralischen Phosphaten
mit Kalk oder kohlen-saurem Kalk
mit oder ohne Zusatz von kohle-
sauren oder schwefelsauren Alkalien
374 P.; Darstellung der Chrom-
ammoniakverbindungen als Vor-
lesungsversuch 669 R.
- Krekeler, K., Ueber Thiophenderivate
mit tertiären Wasserstoffatomen in
der Seitenkette 674a; Ueber die
Einwirkung von Schwefelsäuren auf
aromatische Ketone 2623b; Ueber die
Penthiophengruppe 3266b.
- Krüss, A., Compensations-Photometer
270 P.
- , G., Ueber die Oxyde des Goldes
2541b.
- , und Soleroder, H., Ueber die
Reducirbarkeit der anorganischen
Sulfosalze durch Wasserstoff 2729b;
Ueber einen Universalspectralapparat
für qualitative und quantitative che-
mische Analyse 2739b.
- Krukenberg, C. Fr. W., Die redu-
cirend wirkenden Atomgruppen in
den Eiweissstoffen 462 R.; Die far-
bigen Derivate der Nebennieren-

- chromogene 500 R.; Weitere Mittheilungen über die Hyalogone 622 a; Fortgesetzte Untersuchungen über die Skoletine 626 R.; Die angebliche Löslichkeit des Chitins 880 R.
- Kubel, W., Ueber Magnesiumacetat 283 R.; Verfahren zur Herstellung von Bleiweiss aus Bleioxyd mit Hilfe von Magnesiumacetat 638 P.
- Kues, W., und Paal, C., Synthese des Thiotenols (Oxythiotolon) und des Thiotolons 555 a; Synthese des α -Phenylthiophons 3141 b; Ueber zwei neue Diketonsäuren 3144 b.
- Külz, E., s. Böhm, R.
- , R., Zur quantitativen Bestimmung des Glykogens 625 R.
- Küsel, A., Ueber die Constitution der Aniluvitoninsäure 2249 b.
- Küttner, P., s. Claus, A.
- Kulisch, P., Ueber die Einwirkung des Phosphorwasserstoffes auf Metallsalzlösungen 205 R.; Ueber die Bestimmung des Stickstoffs im Wein, Most und in der Hefe 318 R.
- Kunert, G., Beiträge zur Kenntniss des Galliums 7 R.
- Kunkel, A. J., Ueber eine Grundwirkung von Giften auf die querstreifte Muskelsubstanz 359 R.
- Kunz, H., Ueber einige neue Bestandtheile der Atropa Belladonna 104 R.; Ueber den Alkaloidgehalt des Extractum Belladonnae Pharm. Germ. II. 267 R.
- Kynaston, J. W., Bisulfite der alkalischen Erden 124 P.; Verfahren zur Verwerthung von Fabrikationsrückständen der Industrie der Alkalien auf Schwefel und Calciumsulfit 324 P.
- L.**
- Laar, C., Ueber die Hypothese der wechselnden Bindung 730 a.
- Labois, L., Gewinnung von Schwefel und Schwefligsäure aus Pyriten 123 P.
- La Coste, W., und Valour, F., Ueber Chinolindisulfonsäuren und Derivate derselben 995 a.
- Ladd, E. F., Zusammensetzung und relative Verdaulichkeit von Futterstoffen 401 R.
- Ladenburg, A., Versuche zur Synthese des Coniins 439 a; Ueber Pentamethyldiamin 780 a; Ueber das Hopein 783 a; Noch ein Wort zur Constitution des Benzols 971 a; Synthese der activen Coniine 2578 b; Ueber das spezifische Drehungsvermögen der Piperidinbasen 2584 b; Ueb. die Identität des Cadaverins mit dem Pentamethyldiamin 2585 b; Ueber das optische Drehungsvermögen der Piperidinbasen II. 2975 b.
- , und Roth, C. F., Berichtigung 2586 b.
- Lafont, J., s. Bouchardat, G.
- Lampert, F., Ueber einige Derivate des Trichlor-*p*-amidophenols 344 R.
- Landolt, H., Ueber das vermeintliche optische Drehungsvermögen des Picolins 157 a; Ueber die Zeitdauer der Reaction zwischen Jodsäure und schwefliger Säure 1317 a; 130 R.
- Landsberg, L., Verfahren zur Darstellung von *m*-Chlor-*p*-nitrobenzaldehyd und von *m*-Methoxy-*p*-nitrobenzaldehyd aus dem letzteren zum Zwecke der Darstellung von Vanillin 861 P.
- Landwehr, H. A., Ein neues Reagenz auf die Hydroxylgruppe 2726 b; Zur Lehre von der Resorption des Fettes 258 R.; Thierisches Gummi, ein normaler Bestandtheil des menschlichen Harns 568 R.; Die Entstehung der freien Salzsäure d. Magensaftes 846 R.
- Lang, E., Furfuranderivate aus Phloroglucin und Chloracetessigäther 2934 b; Einwirkung von Zinkalkylen auf Malonsäureäther 2937 b.
- Langbein, G., Desinfectionsverfahren für Flüssigkeiten und poröse Körper mittelst salpetriger Säure 73 P.

- Lango, M., Neue Synthese gemischter Azofarbstoffe aus aromatischen Diaminen 1697 *a*.
- , O., s. Roth, C.
- Langhaus, R., Neuerung in dem Verfahren von Becquerel und Jablochkoff zur Erzeugung von Elektrizität 223 *P*.
- Latschinoff, P., Ueber Cholansäure und Biliansäure 474 *a*; Ueber die Choleinsäure 1140 *a*; Ueber die Choloïdänsäure 1521 *a*; Ueber die Isocholansäure und Isobiliansäure 1529 *a*.
- Laubheimer, J., Zur Bestimmung der Phosphorsäure 220 *R*.
- Lauch, R., s. a. Einhorn, A.
- Laurent, E., Ueber den angeblichen Bacterienursprung der Diastase 33 *R*.
- Laval, C. G. P. de, Verfahren und Apparate zur Herstellung von Emulsionen für verschiedene Zwecke 376 *P*.
- Lawson, A., s. Zincke, T.
- Lea, A. S., Einige Notizen über die Isolation eines löslichen Harnstoffferments aus *Torula ureae* 359 *R*.
- Leblois, Piceni & Co., Verfahren, Baumwollfaser zum Bleichen vorzubereiten 723 *P*.
- Lechartier, G., Feuorsgefahr durch Salpetersäure 235 *R*.
- Le Chatelier, H., Ueber die numerischen Gesetze des chemischen Gleichgewichtes 1 *R*, 732 *R*; Anwendung der numerischen Gesetze des chemischen Gleichgewichtes auf die Dissociation des Chlorhydrates 89 *R*; Ueber die Thermoelektricität des Jodsilbers 330 *R*; Ueber das Princip der Aequivalenz in den Erscheinungen des chemischen Gleichgewichtes 478 *R*; Ueber die Dissociation des Calciumcarbonates 429 *R*.
- Lecco, M. T., Ueber die Nachweisung des Quecksilbers und des Sublimats bei toxicologischer Untersuchung organischer Substanzen 1175 *a*.
- Lecoq de Boisbaudran, Ueber ein elektrisches, den seltenen Erden der Terbiumgruppe eigenthümliches Spectrum 132 *R*; Ueber das Aequivalentgewicht d. Terbinerden 202 *R*; Ueber die Verwendung des Kaliumsulfats zur fractionirten Fällung der seltenen Erden 202 *R*; Ueber das Mosandrin von Lawrence Smith 234 *R*; Gehören die Fluorescenzen *Z α* und *Z β* verschiedenen Erden an? 333 *R*; Holmiumerde (oder Soret's Erde X) enthält mindestens zwei metallische Elemente 338 *R*; Ueber Dysprosium 338 *R*; Ueber das Atomgewicht und Spectrum des Germaniums 479 *R*; Ueber die ursprünglich dem Yttrium zugeschriebenen Fluorescenzen 649 *R*; Gleicher Ursprung der durch Umkehrung entstehenden Fluorescenz *Z β* und der nach Crookes im Vacuum erhältlichen Streifen 650 *R*; Ueber die angekündigte Entdeckung eines neuen Elementes des Austriums 650 *R*; Ueber das Atomgewicht des Germaniums 738 *R*; Fluorescenz der Manganverbindungen unter dem Einfluss elektrischer Entladung im Vacuum 738 *R*; Reinigung der Yttererde 810 *R*; Fluorescenz der Wisnuthverbindungen unter dem Einfluss elektrischer Entladung im Vacuum 810 *R*.
- Loerenier, A., s. Spring, W.
- Lofèvre, L., s. Grimaux, E.
- Lohmann, V., Ueber das Verhalten des Guanins, Xanthins und Hypoxanthins bei der Selbstgährung der Hefe 401 *R*.
- Lehner, F., Verfahren zur Darstellung von Hochglanzbronzefarben 192 *P*.
- Leipziger Anilinfabrik Boyer & Kegel, Verfahren zur Trennung eines Gemisches von β -Naphtholdisulfosäuren 75 *P*.
- Lellmann, E., Nachtrag zu den kristallographischen Mittheilungen über α -Nitro- β -acetnaphthalid und Ortho-nitrobenzylanilin 2531 *b*.

- Lellmann, E., und Bonhöffer, O., Ueber eine Methode, die Carboxylgruppe in aromatische Kohlenwasserstoffe einzuführen 3231 *b*.
- , und Klotz, K., Ueber die Chloroole und Dichlorbenzoësäuren 168 *R*.
- , und Remy, A., Ueber β -Nitronaphtalin 236 *a*; Zur Kenntniss des Naphtalins 796 *a*; Allgemeine Methoden zur Bestimmung der Constitution aromatischer Diamine 808 *a*; Zur Sandmeyer'schen Reaction 810 *a*.
- , und Stickel, C., Ueber Benzylenderivate 1604 *a*.
- Lemoine, G., Chemisch-dynamische Studien über die Reaction zwischen Ferrisalzen und Oxalsäure unter dem Einfluss der Wärme 727 *R*.
- Le Myó, A. F., Reinigen von Fetten und Oelen 275 *P*.
- , und Peyster, W., Herstellung von Glycose aus Holz 127 *P*.
- Lenz, W., Neue Farbenreactionen einiger Alkaloide 320 *P*.
- Leo, H., Fettbildung und Fetttransport bei Phosphorintoxication 308 *R*; Ueber das Schicksal des Pepsins und Trypsins im Organismus 507 *R*.
- Leonhardt, A., Verfahren zum Leimen von Papier 75 *P*.
- , & Co., Verfahren zur Darstellung gelber basischer Azofarbstoffe aus diazotirtem Metantranilin etc. und Metaphenylendiamin 803 *P*.
- , und Schulz, R., Neuerung in dem Verfahren zur Herstellung der Bayer'schen α -Monosulfosäure des β -Naphthols 75 *P*.
- Lepine, R., s. Cazeneuve, P.
- Leplay, H., Ueber die Aufnahme von Bicarbonaten, Calcium- und Kaliumbicarbonat durch die Wurzeln der Runkelrüben im ersten Vegetationsjahr und über die Ueberführung dieser Salze in organische Säuren, welche an Kali und Kalk gebunden sich in den verschiedenen Theilen der Runkelrübenpflanzen vorfinden 493 *R*; Neuerung an dem durch Patent No. 28757 geschützten Apparat zur Ueberführung von Baryum- oder Strontiumhydroxyd 860 *P*.
- Lescoeur, H., Ueber die Dissociation der Hydrate des Kupfersulfates 523 *R*.
- Lesnik, M., und Nencki, M., Ueber das Verhalten des α - und des β -Naphthols in dem Organismus 1534 *a*.
- Lespermont, L. J. A., Glycose 154 *P*.
- Leube, W., Ueber die ammoniakalische Harnsäure 360 *P*.
- Leubuscher, G., Zur Wirkung der Mittelsalze 845 *R*.
- Leuchs, G., Neuerung an dem Verfahren zur Darstellung von reinem Calciumphosphat aus natürlichen kalkhaltigen Phosphaten oder dergl. Schlacken 274 *P*.
- Leuckart, R., Ueber *m*-Nitro-*p*-tolylglycin bzw. dessen Reductiionsproduct »Oxydihydrotoluchinoxalin« und *m*-Nitro-*p*-toluylsäurenitril 174 *a*.
- , und Bach, E., Ueber die Einwirkung von Ammoniumformiat auf Benzaldehyd und Benzophenon 2128 *b*.
- Louken, C., Ueber Hopöin 447 *R*.
- Levi, L. E., Isomere Thiotolensäuren 656 *a*; Ueber Diphenylthienylmethan 1623 *a*.
- Levin, J., und Riehm, P., Ueber ein Tetramethylchinolin 1394 *a*.
- Levoir, L. C., Die Erhärtung der Cemente 484 *R*.
- Lewaschow, S., Ueber die Bildung des Trypsins im Pankreas und über die Bedeutung der Bernard'schen Körnchen in seinen Zellen 460 *R*; Ueber die therapeutische Bedeutung des Durando'schen Mittels bei der Gallensteinkrankheit mit einigen Bemerkungen über die Therapie der Cholelithiasis überhaupt 462 *R*.

- Lewy, A., Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Filtration von Eiweisslösungen durch thierische Membranen 453 R.
- , L., Zur Kenntniss der Toluidine 1717*a*; Zur Kenntniss des Anilins und seiner Homologen 2728*b*.
- Lextreit, Wirkung der Pikrinsäure auf Terpentinöl und auf Thymen 237 R.
- Lezius, H., s. Servais, E.
- L'Hôte, L., Ueber eine Darstellungsmethode des Vanadylchlorids 7 R.; Ueber einige Eigenschaften des Zinks 7 R.
- Lidow, A., Eine Methode zur Bestimmung des wirksamen Chlors im Bleichkalk 116 R.
- Lieben, A., und Zeisel, S., Ueber Condensationsproducte der Aldehyde und ihre Derivate. IV. Abhandlung: Tiglynaldehyd u. seine Derivate 394 R.
- Liebermann, C., Ueber Coccerin aus lebender Cochenille 328*a*; Ueber Azopiansäure und einen neuen Indigoabkömmling 351 *a*; Ueber das Verhalten der Opiansäure und Nitropiansäure gegen Phenylhydrazin 763*a*; Nekrolog auf C. Bulk 2099*b*; Ueber Opiansäurederivate 2275*b*; Zur Constitution der Azopiansäure 2920*b*; Ueber ein Isomeres des Hemipinimids 2923*b*.
- , und Kleemann, S., Ueber Opiansäurederivate 2287*b*.
- , und Kostanecki, St. v., Ueber Oxyanthrachinonsynthesen aus *m*-Oxybenzoesäuren und Benzoesäure 329*a*; Ueber die Spektren der methylieren Oxyanthrachinone 2327*b*.
- Liebrecht, A., Reduction des Nicotins 2587*b*.
- Liedbeck, A., Verfahren und Apparat zur Destillation mittelst Centrifuge 187 *P*.
- Lindet, L., Ueber Verbindungen des Chlorgoldes mit Schwefel- und Selentetrachlorid 50 R.
- Link, G., Verfahren zur Reinigung von Rohnaphtalin mittelst Schmier- oder Kernseifen 275 *P*; Beiträge zur bacteriologischen Wasseruntersuchung 363 R.
- Linnemann, E., Ueber ein neues Leuchtgas-Sauerstoffgöblase und das Zirkonlicht 133 R.; Austrium, ein neues metallisches Element 431 R.
- Lintner, C. J., Studien über Diastase I. 842 R.
- Lipp, A., Ueber Para- und Orthonitrophenyloxacrylsäure 2643 *b*; Notiz über Tetrahydropicolin nebst einer Bemerkung zu W. H. Perkin (jun.) und C. Freer's Abhandlung »Ueber den Acetyltrimethylen-carbonsäureäther« 2843*b*.
- Lippmann, E., Ueber Wasserstoffentziehung mittelst Benzoylsuperoxyd 744 R.
- , und Fleissner, F., Synthese von Oxychinolincarbonsäuren 2467 *b*; Ueber Einwirkung von Cyankalium auf Dinitroderivate organischer Basen 26 R.; Ueber eine Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs mittelst Kupferoxydasbest 267 R.; Einwirkung von Cyankalium auf Dinitroanilin 396 R.
- List, R., Zur Condensation von Thioharnstoff und Acetessigäther 825 R.
- Livache, A., Ueber die Oxydation der Oele 490 R.
- Lobry de Bruyn, C. A., Zur Darstellung von Knallquecksilber 1370*a*.
- Loeb, M., Ueber Amidinderivate 2340*b*.
- Loebisch, W. F., Ueber Mucin aus der Sehne des Rindes 496 R.
- , und Schoop, P., Untersuchungen über Strychnin. I. 29 R., II. 397 R.
- Lösekann, G., und Meyer, Th., Eine neue Methode der Zinkbestimmung 513 R.
- Loow, O., Notizen 218 R.; Ueber Formaldehyd und dessen Condensation 343 R.; Weiteres über die Condensation des Formaldehyds 596 R.

- Loew, W., Ueber Terephtalaldehyd 211 R.
 —, W., s. Homolka, B.
 Loewy, K., Ueber neue Benzolderivate aus Succinylobernsteinäther 2335 b.
 —, s. a. Hantzsch, A.
 Lohse, L., Einrichtung zum Heizen der Versatzgruben von Gerbereien 475 P.
 Lomer, G., Reinigen und Entsilbern des Bleies 323 P.
 Losanitsch, S. M., Ueber den Schmelzpunkt und die Krystallform des Sulfo-carbanilides 1321 a.
 Lossen, W., Ueber Atomvolumen und spezifisches Volumen 648 R.
 Louguinine, W., Verbrennungswärme einiger Substanzen der Fettreihe 2 R.; Verbrennungswärme einiger Aether organischer Säuren 47 R.; Ueber die Messung der Verbrennungswärme der Aether einiger organischer Säuren als Mittel zur Bestimmung der Bildungswärme dieser Säuren 380 R.; Ueber die Verbrennungswärmen der Fettsäuren und einiger ihrer Fette 429 R.
 Louise, E., Ueber die Benzoylmesitylsäuren 64 R.; Ueber Phenylmesitylencarbinol und seine hauptsächlichsten Aether 293 R.
 Lovén, J. M., Schwefelhaltige Substitutionsproducte der Buttersäure, Isobuttersäure und Isovaleriansäure 135 R.
 Loviton, Ueber eine neue Methode zur Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes, namentlich der neutralen Fette und ihrer Säuren, anwendbar auch auf alle Substanzen, welche sich innerhalb gewisser Temperaturgrenzen in ähnlicher Weise gegen die Wärme verhalten 90 R.
 Luckow, C., Ueber die Anwendung der Oxalsäure zur Trennung verschiedener Metalle von anderen bei qualitativen und quantitativen Analysen 708 R.
 Ludwig, R., s. Classen, A.
 Lüdeking, Ch., Ueber die spezifischen Gewichte und Hydratationswärmen der fetten Säuren und ihrer Mischungen mit Wasser 88 R.
 Lunge, G., Ueber einen vermeintlichen Fehler beim Arbeiten mit dem Nitrometer 111 a; Werthbestimmung von Chlorkalk u. s. w. durch Wasserstoffsperoxyd 868 a; Verfahren zur Entfernung von schädlichen Chlorverbindungen oder schwefliger Säure, welche nach dem Chloren oder Schwefeln in der Faser zurückgeblieben sind, mittelst Wasserstoffsperoxyd 154 P.; Ueber die Umwandlung von Calciumhypochlorid in Calciumchlorat 235 R.; Ueber die Bestimmung des Schwefels in Pyriten 266 R.; Der vermeintliche Irrthum in der Nitrometer-Untersuchung des Vitriols 538 R.; Einwirkung von gewissen Säuren, Alkalien und Salzlösungen auf einige der in der Technik am meisten verwendeten Metalle 668 R.; Zur Analyse der Sprengstoffe 714 R.; Ueber die behauptete Reduction des salpetersauren Eisenoxyds 797 R.
 —, und Rohrmann, L., Apparat zur gegenseitigen Einwirkung von Gasen und Flüssigkeiten oder festen Körpern 372 P.
 —, und Schmidt, R. E., Analyse der Therme von Leuk (Canton Wallis, Schweiz) 630 R.
 Lustig, S., Beiträge zur Kenntniss des Carvacrols und seiner Derivate 11 a.
 Lutz, E., Ueber den Abbau der Myristinsäure bis zur Laurinsäure 1433 a.
 Lux, F., Eine neue Methode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes und zur Analyse von Gasen 317 R.; Verfahren zur continuirlichen directen Bestimmung des spezifischen Gewichtes

- tes, des Druckes und der Bestandtheile von Gasen, sowie des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten mittelst gewöhnlicher Hebelwaagen 419 P.
- Lyons, A. B., Bemerkungen über gewisse bisher nicht beschriebene Farbreactionen des Hydrastins 449 R.
- Lyte, F. M., Reinigung städtischer Abflusswässer 471 P.; Tiögel, Muffeln u. s. w. 887 P.
- M.**
- Macchiati, L., Das Xanthophyllhydrin 877 R.
- Mac Dougall, A., Behandeln von Ammoniakwasser und Reinigen von Gas 328 P.; Kocher für Papierfabrikation u. s. w. 889 P.
- , J. S., und F. T., Mit Blei verkleideter Kocher und Kessel 272 P.
- Mac Gowan, G., Ueber einige Abkömmlinge des Schwefelharstoffs 245 R.
- Mackay, J. C. H., Beiträge zur Lehre des Icterus 312 R.
- , L. W., Eine neue Methode zur Trennung des Arsens von den alkalischen Erden 219 R.; Ueber die Bestimmung des Arsens 413 R.; Ueber die Reich'sche Methode der Arsenbestimmung 852 R.
- Mackintosh, J. B., Ein neues Verfahren, Phosphor in Eisen und Stahl zu bestimmen 117 R.; Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure auf Kieselsäure und Silicate; Vorläufige Notiz 797 R.
- MacLeod, H., Ueber die Elektrolyse wässriger Lösung von Schwefelsäure mit Rücksicht auf die dabei erhaltenen Modificationen des Sauerstoffes 657 R.
- Magnaghi, P., s. Ciamician, G.
- Magnanini, Ueber Isopropylphenylzimmtsäure, Isopropylphenylparamethylcumarsäure und über Isopropylloxymethylstilben 250 R.
- Mairet, A., und Combemale, Physiologische Untersuchung des Acetophenons 69 R.; Untersuchungen über die physiologische und therapeutische Wirkung des Acetophenons 149 R.; Untersuchungen über die therapeutischen Wirkungen des Urothans 357 R.
- Malerba, P., Verhalten des Allantoins bei der Bestimmung des Harnstoffs im Urin vermittelt Natriumhypobromit 252 R.
- Maltzan, M. von, Verfahren zur Verarbeitung von Kalk oder kohlensauren Kalk enthaltenden Phosphaten 634 P.; Neuerung bei dem Verfahren zur Verarbeitung unreiner Rohphosphate 635 P.; Verfahren zur Entfernung von Eisen und Mangan aus Alkaliphosphaten 636 P.; Verfahren zur Darstellung von Magnesiumphosphaten mittelst Schwefligsäure unter zweimaliger Benutzung derselben 861 P.
- Maudl, A., Ueber das Cyanhydrin des Nitrosodipropylanilins 397 R.
- Mangin, L., s. Bonnier, G.
- Mansfeld, W., Ueber die Bildung sogenannter geschlossener Moleküle und einige Verbindungen des Diäthylensulfids 696a; Ueber Verbindungen des Diäthylendisulfids 2658b.
- Maquenne, Ueber die Anwesenheit von Methylalkohol in den Producten der wässrigen Destillation der Pflanzen 32 R.
- Maragliano, E., Ueber die Physiopathologie des Fiebers und die Lehre der Antipyrese 577 R.
- Marchand, F., Ueber eine Geschwulst aus quergestreiften Muskelfasern mit ungewöhnlichem Gehalt an Glykogen, nebst Bemerkungen über das Glykogen in einigen fötalen Geweben 175 R.
- Marckwald, W., Ueber Zersetzungsproducte des rhodanwasserstoffsäuren Thialdins 1826a; Ueber das Methylthialdin 2378b.

- Margotts, W. G., Portlandcement 125 P.
- Margottet, J., s. Hautefeuille, P.
- Marino-Zuco, F., s. Celli, A.
- Markownikoff, W., Die aromatischen Kohlenwasserstoffe des kaukasischen Erdöls 672 R.
- Marquardt, A., Ueber einige Derivate des Tribenzylamins 1027a.
- , L., Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Zinks, mit besonderer Berücksichtigung der Bestimmung desselben in der sogenannten Zinkasche 318 R.
- Marshall, J. und Green, W. D., Ein Beitrag zur Kenntniss der Wirkung der Kakodylsäure im thierischen Körper 588 R.
- Martinon, Wirkung des Wasserstoffhyperoxydes auf die Chromoxyde 657 R.
- Martius, C. A., Ueber eine neue Klasse von Azofarbstoffen 1755a.
- Maschek, A., Ueber eine spektroskopische Methode zum Nachweis des Blutfarbstoffes 854 R.
- Mason, A. T., Beiträge zur Kenntniss der Alkyldiamine 112a.
- Masson, O., Ueber Diäthylsulfidmethylsulfinsalze 330 R.; Dehn's Reaction von Aethylsulfid auf Aethylenbromid 339 R.
- Mather, W., Bleichen von Geweben und Garnen 126 P.; 863 P.
- Matthes, E. und Weber, Verfahren zur Herstellung von porösen Körpern aus Cement 225 P.
- Maumené, E. J., Ueber die Zersetzung des Kaliumchlorats durch die Hitze 282 R.; Bezüglich Bouteux's Mittheilung »über eine saure Gährung der Glucose« 399 R.; Ueber Kalialkohol 673 R.; Verbindungen des Wassers mit den Salzen 869 R.; Zusammensetzung der löslichen Theile des Wollschweisses 707 R.
- Mauthner, J. und Suida, W., Zur Gewinnung des Indols aus Derivaten des *o*-Toluidins 751 R.
- Mayer, F., Zur Reduction des Trinitro-*p*-cumols 2312b.
- , H., Ueber Trichloressigsäure und Trichlorbuttersäure 776 R.; Untersuchungen über eine toxische Wirkung der niederen Fettsäuren 777 R.
- , s. Michaelis.
- Mazzara, G. und Discalzo, G., Bromderivate des Thymols, des Thymochinons und des Oxythymols 824 R.
- Mehn, C., Die Löslichkeit des Quecksilberjodids in Fettkörpern und einigen anderen Lösungsmitteln 8 R.
- Meilly, F., Verfahren zur Destillation von Rohglycerin 76 P.
- Meineke, C., Eine abgekürzte Methode der Phosphorsäurebestimmung durch Molybdänfällung 179 R.; Eine Methode schneller Bestimmung des Mangans in Eisensorten mittels Permanganat 464 R.; Untersuchung über die Bestimmung des Phosphors in Stahl und Eisen 514 R.
- Meldola, R., »Vermischte Notizen« 2683b.
- , und Streatfield, F. W., Ueber die Struktur der Azo- und Diazo-Derivate 3239b; Ueber eine Methode der Bestimmung der Constitution von Azo-, Diazo- und analogen Verbindungen 603 R.
- Mendelejeff, D., Ueber die nach den Veränderungen des specifischen Gewichtes beurtheilte chemische Association der Schwefelsäure mit Wasser 379a; Ueber die Wärmetönung als Kennzeichen der Association der Schwefelsäure und des Wassers 400a; Notiz über die Contactwirkungen 456a.
- Menozzi, A., und Belloni, C., Ein neues Homologes des Sarkosins. Normale β -Methylamidovaleriansäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$ 823.

- Mensching, J., und Meyer, V., Ueber die Dampfdichte des Zinks 3295*b*.
 —, s. Polstorff, K.
 Monte, A., s. Ost, H.
 Mentha, E., Ueber Monochlorparaazotoluol 3026*b*.
 —, und Heumann, K., Ueber Derivate des Paramonochlorazobenzols 2970*b*; Ueber Cyanazobenzol und *p*-Azobenzolmonocarbonsäure 3022*b*.
 —, s. Heumann, K.
 Merck, C. E., Zur Kenntniss des Ecgonins 3002*b*; Verfahren zur Darstellung von Pepton aus Nucleoproteinen 520*P*.
 Mering, J. v., Ueber künstlichen Diabetes 401*R*.
 Merling, G., Ueber die bei Einwirkung von Brom auf Dimethylpiperidin entstehenden Verbindungen. — Neue Synthese von Piperidinderivaten 2628*b*.
 Mertens, K. H., Die Nitrierung von Di- und Monomethylanilin mit verdünnter Salpetersäure 2123*b*.
 —, E., Ueber die Einwirkung von Aminen auf Phtalylessigsäure 2367*b*.
 Merz, V., Ueber das Methylphenazin 725*a*.
 —, u. Müller, P., »Monophenyl« u. Diphenylamin aus Benzolphenol 2901*b*.
 —, und Ris, C., *o*- und *p*-Nitranilin aus den entsprechenden Nitrophenolen 1749*a*.
 —, und Weith, W., Ueber ein Dithio- und ein Dioxyderivat des Dimethylanilins 1570*a*.
 Messinger, J., Versuche zur Hydroxylierung von Pyridinderivaten in der Seitenkette 196*a*.
 Metger, S., und Emmorling, A., Ueber eine Ursache von Differenzen bei Superphosphatanalysen 465*R*.
 Meunier, J., Bemerkungen zu der Abhandlung von Schüpphaus: Ueber die Einwirkung von Chlor auf siedendes Benzol 348*R*.
 Meyer, A., s. Weil, T.
 Meyer, C., s. Büttner, A.
 —, E. v., und Bellmann, Th., Zur Kenntniss der Isatosäure 65*R*.
 —, F., Kritische Bearbeitung der quantitativen Bestimmung des Kaliumjodids 118*R*.
 —, H., Notiz über einige Salze der Milchsäure 2454*b*.
 —, L., Ueber die Verbrennung von Kohlenoxyd 1099*a*; Eisenchlorid als Jodüberträger 97*R*.
 —, R., Ueber die Synthese und Constitution der beiden *p*-Propylbenzoesäuren 597*R*; Ueber die Einwirkung von Chlor und Brom auf organische Bromide und Jodide 598*R*.
 —, T., s. Lösekann, G.
 —, V., Nachtrag zu dem Aufsatz über Trockenapparate 419*a*; Weitere Studien zur Kenntniss der Thiophen- gruppe 628*a*; Ueber Thiodiglykolverbindungen 3259*b*; Notiz über Darstellung der β -Jodpropionsäure 3294*b*; Ueber die sogenannte α -Thiophensäure und ihre Beziehung zu den beiden normalen Carbonsäuren des Thiophens 833*R*; Notizen über Dampfdichtebestimmung 1861*a*; Notiz, betreffend die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Lactone 2132*b*.
 —, s. a. Jannasch, P.
 —, s. a. Mensching, J.
 —, und Münchmeyer, F., Zur Kenntniss der Lactone 1706*a*.
 —, und Warrington, A. W., Vorläufige Mittheilung über Bason aus Aldoximen 1613*a*.
 Michael, A., Ueber die Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf die Aether organischer Säuren 845*a*; Ueber einen Zusammenhang zwischen Anilidbildung und der Constitution ungesättigter, mehrbasischer, organischer Säuren 1372*b*.
 —, und Brown, G. M., Zur Isomerie in der Zimmtsäurereihe 1378*a*; Zur Isomerie in der Fettsäurereihe 1381*a*; Ueber die Nitrierung des Phenyl-

- hydrazins 1386*a*; Ueberführung der α -Bromzimmtäther in Benzoylessigäther 1392*a*.
- Michael, A., u. Palmer, G. M., Ueb. Resacetophonon 62*R.*; Ueb. einen Zusammenhang zwischen Anilidbildung und der Constitution ungesättigter, mehrbasischer, organischer Säuren 1375*a*; Ueber die Einwirkung des Anilins auf die Brommolein- und Chlorfumarsäure 1377*a*.
- , und Ryder, J. P., Zur Kenntniss der Einwirkung von Aldehyden auf Phenole 1388*b*; Die Citraconsäure als Reagens zur Erkennung und Scheidung der aromatischen Amine 1390*a*.
- , und Wing, J. F., Ueber die inactive Asparaginsäure 62 *R.*
- Michaelis, A., Ueber Acetonphosphorverbindungen 1009*a*; Ueber Natriumphonylhydrazin 2448*b*; Ueber die Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe mit den Radicalen der aromatischen Reihe 443 *R.*
- , und Paetow, U., Ueber Benzylarsenverbindungen 445 *R.*
- , und Reese, A., Ueber aromatische Antimonverbindungen 444 *R.*
- , und Mayer, W. T., Neuerung bei der Darstellung von Chloroform unter gleichzeitiger Gewinnung gereinigter Acetate oder Essigsäure 722 *P.*
- Michailow, W., Ueber die Bedingungen, unter denen Pepton wieder in Eiweissstoff übergeht 876 *R.*
- , und Chopin, G., Ueber den gelatineartigen Zustand der Eiweissstoffe 555 *R.*
- Michaud, G., Cyclamose, ein neuer Zucker 436 *R.*
- Michel, E., Beiträge zur Kenntniss des Wesens der Hydraulicität der Cemente 538 *R.*
- Mielecke, P., s. Claus, A.
- Miescher-Rüsch, F., Bemerkungen zur Lehre von den Athembewegungen 507 *R.*
- Miller, A., s. Armstrong, H.
- , W. v., s. Doebner, O.
- , und Kinkelin, Fr., Ueber eine neue Reihe von Chinolinderivaten 525*a*; Ueber Reductionsproducte des *m*-Nitro- α -methylzimtaldehyds 1248*a*; Nachtrag zur Abhandlung »Ueber Reductionsproducte des *m*-Nitro- α -methylzimtaldehyds« 1520*a*.
- , und Spady, J., Zur Abhandlung des Hrn. A. Einhorn: »Ueber einen Aldehyd der Chinolinreihe, welcher die Aldehydgruppe im Pyridinkern enthält 130*a*.
- Millot, St., Elektrolyse einer Ammoniaklösung mit Kohleelektroden 649*a*.
- Mills, E. J., Einwirkung von Kali auf Harze 450 *R.*
- Minkowski, O., Ueber den Kohlen säuregehalt des arteriellen Blutes beim Fieber 172 *R.*
- , und Nauyn, B., Ueber den Icterus durch Polychole und die Vorgänge in der Leber bei demselben 613 *R.* Ueber den Einfluss der Leberexstirpation auf den Stoffwechsel 614 *R.*
- Mitchell, J. B., Zündkerze 275 *P.*
- Miura, M., Ueber pathologischen Peptongehalt der Organe 499 *R.*
- Moebius, B., Elektrolytische Raffinierung von Silber u. s. w. 123 *P.*
- Möhlau, E., u. Schnackenberg, A., Neuerung bei dem durch Patent No. 19722 geschützten Verfahren zur Verbleiung von Metallen 799 *P.*
- , R., Ueber den Nitrosophenolunterchlorigsäureester 280*a*; Ueber die Einwirkung concentrirter Salzsäure auf Nitrosodimethylanilin 2010*b*; Zur Kenntniss d. färbenden Eigenschaften der Benzidinazofarbstoffe 2014*b*; Bildungsweisen des Acridins 2451*b*.
- Möller, G., Ueber die Eggerts'sche Methode zur Bestimmung des Schwefels im Eisen 465 *R.*
- , P. C., Künstliche lithographische Steine 374 *P.*

- Mohr, C., Ueber die Fällung der Phosphorsäure als phosphorsaure Ammonmagnesia bei Gegenwart von Citrammon 465 R.
- , P., s. Willgerodt, C.
- Moissan, H., Ueber Darstellung und physikalische Eigenschaften des Phosphorpentafluorids 51 R.; Einwirkung des Platins auf Phosphorfluoride bei Rothgluth 286 R.; Ueber ein neues Gas, Phosphoroxyfluorid POF_3 481 R.; Ueber die Zerlegung der Fluorwasserstoffsäure durch den elektrischen Strom 663 R.; Neue Untersuchungen über die Zersetzung der Flusssäure durch den elektrischen Strom 664 R.
- Molisch, H., Zwei neue Zuckerreactionen 746 R.
- Moltschanowsky, N., Ueber die Einwirkung von Ozon auf Azobenzol 876 R.
- Monceaux, Ch. E., Verfahren der Zuckersaftgewinnung durch Diffusion bei verschiedenen Temperaturen 228 P.
- Monnet, P. & Co., Verfahren zur Erzeugung von mehr oder weniger blauen oder braunen, echten schwarzen Farbstoffen direct auf der Faser durch gleichzeitige Oxydation aromatischer Monamin- und Diaminbasen 892 P.
- Moore, G. E., Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffgas 323 P.
- , Th., Quantitative chemische Analyse mit Hilfe von Elektrolyse 466 R.
- Morawski, T., s. Stingl, J.
- Morax, V., Bestimmung der Darmfäulniss durch die Aetherschwefelsäuren im Harn 565 R.
- Morse, H. K., und Linn, A. F., Bestimmung der Salpetersäure durch Absorption des Stickoxydes in einer titrirten Lösung von Kaliumpermanganat 880 R.
- Morton, C., Krystallographische Untersuchungen über Verbindungen der seltenen Erdmotale 388 R.
- Moszeick, O., Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Absorptionfähigkeit der Thierkohle 434 R.
- Mühe, J., Ueber das Verhalten von Jodkalium zu lufthaltigem destillirtem Wasser und über die Prüfung des Jodkaliums 162 R.
- Müller, A., Ueber die Zersetzung der Amine der Fettsäurereihe durch hohe Temperaturen 337 R.; Notiz über die Bildungswärme einer Aminsalze in verdünnter Lösung 807 R.; Ueber die Einwirkung von Acetessigäther auf Hydrazobenzol 1771a; Verfahren zur Herstellung eines consistenten Fettes, welches insbesondere als Schmiermittel dienen soll 275 P.; Neue Versuche über Harn-gährung 257 R.; Zerstäubungsgradrahmen für Apparate zum Abdampfen und Destilliren 223 P.;
- , s. Wagener, H.
- , C. O., Ein Beitrag zur Kenntniss der Eiweissbildung in der Pflanze 843 R.
- , F. C. G., Vorlesungsversuche 2175 b.
- , G., Ueber Carbonsäuren des Benzylamidoxims und Azoximabkömmlinge derselben 1491a.
- , H., Ueber Benzonylanilidoxim 1669a.
- , J. G., jr., Verfahren zum Verzieren von glasirtem Porzellan mit erhabener Emaille 633 P.
- , M. A., Die Verbrennungswärme einiger Amine 90 R.
- , s. Merz, V.
- Müller-Erbach, W., Die Constitution wasserhaltiger Salze nach ihrer Dampfspannung bei gewöhnlicher Temperatur 127a; Die Constitution wasserhaltiger Salze nach ihrer Dampfspannung bei gewöhnlicher Temperatur (Nitate und Hydroxyde) 2874b; Die Dissociation des Kupfervitriols, Berichtigung

- einer Mittheilung von Hrn. H. Lescoeur 2877*b*; Die Dissociation wasserhaltiger Salze und daraus abgeleitete Folgerungen über die Constitution der Salzbestandtheile 3 *R.*; Die Constitution wasserhaltiger Salze nach ihrer Dampfspannung bei gewöhnlicher Temperatur (Gruppe der Haloïdsalze) 281 *R.*
- Müller-Jacobs, A., Gerbereiverfahren unter Benutzung von Sulfocollaten und Sulforicollaten an Stelle von Fetten, Oelen u. dergl. 424 *P.*
- Münchmeyer, F., Zur Kenntniss der Hydroxylaminreaction 153 *a*; Einwirkung von Hydroxylamin auf Biketone 1845 *a*.
- , s. Meyer, V.
- Müncke, R., Ueber graduirte Röhren mit weissbelegter Rückwand und schmalen, dunkelgefärbtem Emailstreifen zur genauen Ablesung des Meniscus 11 *R.*
- Müntz, A., Untersuchung über die Entstehung der Natronsalpeterlager (Peru) 38 *R.*; Ueber die Existenz der näheren Bestandtheile des Milchezuckers in den Pflanzen 299 *R.*; Nähere Bestandtheile des Milchezuckers in den Pflanzen 299 *R.*
- , und Aubin, E., Analyse der Luft vom Cap Horn 222 *R.*
- Muhlert, F., Ueber Diäthylthiophen 633 *a*; Ueber Methylthiophensulfosäure 1620 *a*.
- Mulder, E., Ueber die Einwirkung von Cyanbromid auf Aethylalkohol 486 *R.*; Ueber eine neue Methode das Bromcyan zu polymerisiren und über die Structur einiger Cyanursäureverbindungen 546 *R.*
- Munk, I., Zur Frage der Fettersorption 402 *R.*; Die Fettbildung aus Kohlehydraten beim Hunde 409 *R.*
- Munro, J. M. H., Kaliumchlorid als Pflanzengift; wesentliche Elemente der Pflanzen 219 *R.*; Die Bildung und Zerstörung von Nitraten und Nitriten in künstlichen Lösungen und in Fluss- und Quellwassern 816 *R.*
- Muspratt, E. K., und Ehellmann, G., Chlormagnesium 517 *P.*
- Mya und Bolfanti, Ueber die Gegenwart von Verdauungsfermenten im normalen und pathologischen menschlichen Urin 575 *R.*
- Myczynski, Z. N., Ueber die Bestimmung der Löslichkeit einiger Salze und Säuren der Oxalsäurereihe in Wasser bei verschiedenen Temperaturen 728 *R.*
- Mylius, F., Ueber die Cholsäure 369 *a*; Zur Kenntniss des Hydrochinons und der Ameisensäure 999 *a*; Notiz über die Alkoholate des Conchinins 1773 *a*; Ueber die Cholsäure 2000 *b*.

N.

- Nahnsen, M., Verfahren zur Reinigung von Abwässern aller Art mit Hilfe von Phosphorschlacke 274 *P.*
- Nakamura, T., s. Divers, E.
- Naprawil, F. und Herles, F., Reinigen und Weichmachen der bei der Zuckerfabrikation verwendeten Filtergewebe in heisser Zuckerlösung 642 *P.*
- Nasini, R., s. Paternò, E.
- Nasse, O., Ueber Verbindungen des Glycogens nebst Bemerkungen über die mechanische Absorption 569 *R.*
- Natanson, E. u. L., Ueber die Dissociation d. Untersalpetersäuredampfes 280 *R.*
- Naunyn, B., s. Minkowski, O.
- Nawrocki, G. v., s. Pollak, K.
- Nef, J. U., Ueber die Chinontetracarbonsäure 516 *a*.
- , s. Koenigs, W.
- Noncki, M., Ueber die Spaltung der Säureester der Fettreihe und der aromatischen Verbindungen im Organismus und durch das Pankreas 609 *R.*; Die Anaërobiose und die Gährungen 848 *R.*

- Nencki, M., und Sieber, N., Venöse Hämoglobinkristalle 128*a*; Berichtigung 410*a*; Ueber das Hämin 604*R.*; Ueber das Parahämoglobin 605*R.*
- , s. a. Berdez, J.
- , s. Lesnik, M.
- Neubert, A., Zur Kenntniss einiger Derivate des Phenäthylamins 1822*a*.
- Neumann, G., Ueber Nitrophenolbenzoate, Nitrobenzoate und deren Spaltungsproducte 2018*b*; Ueber Nitrophenolbenzoate u. deren Spaltungsproducte 2979*b*.
- , J., Ueber den Verbleib der in den thierischen Organismus eingeführten Baryumsalze 459*R.*
- Newall, F. S., Behandeln von Alkali-rückständen 886*P.*
- Newbury, S. B., Ueber das sogen. Silberchlorür 870*R.*
- Nichols, E. L., Chemisches Verhalten des Eisens im magnetischen Felde 380*R.*
- Nicol, J. W., Sättigung von Salzlösungen 195*R.*; Ueber Krystallwasser 808*R.*; Krystallwasser in Lösung 809*R.*
- Niementowski, St., Zur Kenntniss der Anhydroverbindungen 715*a*.
- Niemitowicz, L., Zur Kenntniss einiger cholinartiger Verbindungen 749*R.*
- Nietzki R., Zur Constitution der Nitranilsäure 2727*b*; Ueber die Darstellung von Chinon und Hydrochinon 1467*a*; Zur Geschichte der Safranin-farbstoffe 3017*b*; Zur Constitution der Safransäure 3163*b*.
- und Benekiser, Th., Zur Kenntniss der Krokonsäure und Leukonsäure 293*a*; Ueber Krokonsäure und Leukonsäure 772*a*.
- und Goll, O., Zur Kenntniss der Azoverbindungen des Naphtalins 1281*a*.
- und Preusser, J., Ueber Amido-derivate von Chinon und Hydrochinon 2247*b*.
- Nieworth, H. J. F., Legirungen 151*P.*
- Nikoljsky, W., s. Albitzky, A.
- Nilson, L. F., und Pettersson, O., Ueber ein mit exacter Temperaturbestimmung verbundenes Verfahren zur Feststellung der Dampfdichte flüchtiger Körper 88*R.*
- Noah, E., Synthese des Xanthopurpurins und Purpurins 332*a*; Ueber Pentaoxyanthrachinon und Anthrachryson 751*a*; Ueber zwei neue Tetraoxyanthrachinone 2337*b*.
- Noback, G., und Gintl, W., Verfahren der Vorarbeitung der beim Braueroiprocesse abfallenden Nebenproducte, als Kräusen und Hopfen-triwschaum u. s. w. 227*P.*
- Nobel, A., Gefahrlose Explosivstoffe 800*P.*
- Nöltling, E., Notizen 135*a*; Ueber die Nitrirung von Dimethylauilin 545*a*.
- und Geissmann, C., Ueber die Nitroderivate des Paraxylols 144*a*.
- und Kohn, O., Ueber Xylidinsulfosäuren 137*a*; Ueber Meta- und Para-Phenylendiphenylketon (Iso- und Terephthalophenon) 146*a*.
- und Stricker, T., Ueber ein- und zweifach alkylirte Metadiamine 546*a*.
- Nördlinger, H., Ueber die Oxydation reiner Myristinsäure durch Salpetersäure 1893*b*.
- North, W., Einfluss körperlicher Anstrengung auf Stickstoffabgabe 362*R.*
- Norton, L. M., und Andrews, C. W., Die Wirkung der Hitze auf flüssige Paraffine 393*R.*
- Nourrisson, C., Ueber Anisolphtaloylsäure 2103*b*.
- Noyes, W. A., Paranitrobenzoylsulfimid 689*R.*; Oxydation von Benzolderivaten mit Ferrideyankalium 689*R.*
- und Walker, C., Oxydation des Metabromtoluols 691*R.*

Nüys, T. C. v., Ein neuer Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft 713 R.

Nugues, A., Vivion A. und Röttger, E., Verfahren zur Ausscheidung des Zuckers aus alkoholischen Zuckerlösungen durch wasserentziehende Körper 891 P.

Nydprück, Graf V. C. de, Verfahren zum Gerben von Häuten 806 P.

O.

Obach, E., Umschalter für Gas- oder Flüssigkeitsströme 11 R.

Obrembsky, M., s. Perkin, W.

Oeberg, O. F., Verfahren zur Bereinigung von Filtrirkörpern behufs Reinigung des Wassers von Mikroorganismen 188 P.; Verfahren, Filterkörper aus plastisch poröser Kohle mit einem für Mikroorganismen undurchdringlichen Mantel aus Cement zu versehen 857 P.

Oechsner de Coninck, Beiträge zum Studium der Alkaloide; Ueber die Untersuchung und Bestimmung der Basen der Piridin- und Chinolinreihe 104 R.; Beobachtungen über die Natur auf die Eigenschaften der Alkaloide 214 R.; Beitrag zur Kenntniss der Basen 701 R.; 838 R.; Beitrag zum Studium der Alkaloide 702 R.

Oeconomides, L., Beitrag zu den Ketinen 2524 a.

Oettel, F., Ueber eine neue Methode zur Bestimmung des Fluors auf volumetrischem Wege 849 R.

Ogliastro, A., Synthese der Methylatropasäure 251 R.

Olberg, G., s. Elbs, K.

Oliveri, V., Ueber die Fluorchromsäure und über die Synthese fluorhaltiger Verbindungen 812 R.; Ueber die vermeintlichen Ptomaine der Cholera 876 R.

Olszowski, R., Erstarrung des Fluor-

wasserstoffes und des Phosphorwasserstoffes, Verflüssigung und Erstarrung des Antimonwasserstoffes 739 R.

Omholt, J., und die Chemische Fabrik Gössnitz, Böttiger & Seidler, Verfahren und Apparate zur kontinuierlichen Darstellung von Leichtmetallen mittelst Elektrolyse aus den betreffenden flüchtigen Halogenverbindungen 324 P.

Oppenheimer, H., Ueber Einwirkung von Ammoniak auf Teraphthalaldehyd 574 a; Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Terephthalaldehyd 1814 a; Ueber die Condensation von Terephthalaldehyd mit Kohlenwasserstoffen 2028 b.

Ordonneau, C., Ueber die Zusammensetzung des Weinsprits 134 R.

Orlow, P., Das Hexylglycerin aus dem Allyldimethylcarbinol 543 R.; 676 R.

Osann, B., Stückförmige kohlen-saure Alkalien zur Entphosphorung des Eisens und Gewinnung des Phosphors 471 P.

Osmond, F., s. Witz, G.

Ossan, A., s. Bernthsen, A.

Ossipow, J., Ueber die in käuflichem Lupulin vorkommenden flüchtigen Fettsäuren 604 R.

Ost, H., und Mente, A., Ueber das Oxalimid 3228 b.

Ostwald, W., Elektrochemische Studien IV.; Die elektrische Leitfähigkeit der Basen 329 R.

O'Sullivan, C., Ueber die Zuckerarten in keimenden und nicht keimenden Cerealien 138 R.

Ott, A., Ueber einige die Phosphate des Harns betreffende Verhältnisse 494 R.

—, I., Ein Wärmecentrum im Cerebrum 510 R.

Otto & Co., Verfahren zur Herstellung hohler Gegenstände aus Gold oder Golddoublé 123 P.

- Otto, C. & Co., Neuerungen an horizontalen Koksöfen mit zweiräumigen Lufterhitzern 191 P.
- , J. G., Untersuchungen über die Blutkörperchenzahl und den Hämoglobingehalt des Blutes 146 R.
- , R., Ueber Sulfonketone 1641 a; Ueber den Benzolsulfonsäurephenyläther und den Paratoluolsulfonsäurephenyläther 1832 a; Ueber Einwirkung der Alkalisalze von Sulfinsäuren auf die gleichen Salze dihalogensubstituierter Säuren der aliphatischen Reihe 1835 a; Die Bedingungen der absoluten Desarsenirung der Salzsäure mittelst Schwefelwasserstoffs 1903 b; Ueber die Metamonosulfonsäure des Sulfobenzids. — Ein Beitrag zur Kenntniss der Sulfonsulfonsäuren 2417 b; Ueber das Verhalten des Sulfobenzids und des Sulfotoluids gegen schmelzendes Kali 2425 b; Nichtexistenz der Phenylsulfinessigsäure von Claesson 3138 b.
- und Rössing, A., Glatte Oxydation der Ester aromatischer Sulfinsäuren zu Sulfonsäureestern 1224 a; Zur Kenntniss des Phenylsulfameisensäureäthyläthers (Phenylthiokohlensäureäthyläther) 1227 a; Die Producte der Verseifung der Thiosulfonsäureester 1235 a; Bildung von Triäthylsulfidbromid aus Aethylsulfid und Bromäthyl bei gewöhnlicher Temperatur 1839 a; Ueber eine Disulfonsäure des Sulfobenzids 3124 b; Verhalten der Alkyldisulfide und Alkyldisulfoxyde (Ester der Thiosulfonsäuren) gegen Kaliumsulfid 3129 b; Synthese von Alkyldisulfiden mit verschiedenen Radicalen 3132 b.
- Oudemans jr., A. C., Ueber den Zusammenhang zwischen dem chemischen Charakter und dem Drehungsvermögen activer Substanzen 1 R.; Ueber die Dichte, den Ausdehnungscoefficienten und den Brechungsindex des Aethyläthers 2 R.; Ueber die Zersetzung des chlorchromsauren und fluorchromsauren Kaliums durch die Wärme 528 R.
- Ouvrard, L., s. Troost, L.
- Owen, T. D., Reinigen von Soda-Lauge 420 P.
- P.
- Paal, C., Ueber die Bildung von Oxythiophen- und Thiophenderivaten aus γ -Ketonsäuren 551 a.
- und Schneider, C. W. T., Ueber *o*-Dimethylpyrrylphenol und *m*-Dimethylpyrrylbenzoesäure 558 a; Synthese von Pyrolderivaten 3156 b.
- Paal, C., s. Kues W.
- Pabst, C., Eisenchlorid in Verbindung mit Ammoniak und Ammoniaksalzen als Erregungsflüssigkeit 151 P.
- Paetow, U., s. Michaelis, A.
- Palm, R., Ueber Ausscheidung des Pikrotoxins aus seinen Lösungen 43 R.; Ueber eine Methode der Ausscheidung und quantitativen Bestimmung des Digitalins, Digitaleins und Digitins 120 R.
- Palmer, G., s. Michael A.
- , A., s. Remsen, J.
- Pampel, O. und Schmidt, G., Zur Kenntniss der aromatischen Ketone 2896 b.
- Panaotovic, W., Ueber *p*-Methylisatosäure und einige Abkömmlinge des *p*-Methylisatins 66 R.
- Papasogli, G., s. Bartoli, A.
- Parnell, E. W. und Simpson J., Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus dem durch Behandlung der Rückstände des Leblanc-Processes mit Chlorammonium erhaltenen Schwefelammonium 272 P.; Verfahren zur Gewinnung von Schwefelwasserstoff aus Schwefelammonium mittelst Ammoniumbicarbonat 325 P.; Verfahren zur

- Trennung des Schwefelwasserstoffs vom Stickstoff 469 *P.*
- Parr, S. W., Prüfung einiger Methoden zur Bestimmung der verschiedenen Albuminoide der Kuhmilch und des Einflusses der Fütterung auf die relativen Mengen dieser Albuminoide 107 *R.*
- , S., s. Caldwell, G.
- Paschkis, H., Ueber den Schillerstoff der Atropa Belladonna 305 *R.*
- Passburg, E., Trocknen von Farbpasten u. dergl. 422 *P.*
- Paternò, E., und Nasini, R., Bestimmung des Molekulargewichtes organischer Körper mittelst des Gefrierpunktes ihrer Lösungen 2527 *b.*
- Pathe, K. s. Kelbo, W.
- Pattinson jr., H. L., Verfahren zur Darstellung von Baryum- und Strontiumhydroxyd 124 *P.*; Verfahren zur Darstellung von Baryum- und Strontiumhydroxyd aus den Sulfiden mittelst Luftsauerstoffs und Manganoxyde 325 *P.*; Neuerung im Verfahren zur Darstellung von Baryum- und Strontiumhydroxyd 516 *P.*
- Paul, B. H., Notizen über Cocaïn und seine Salze 29 *R.*
- Pebal, L., Bemerkungen 49 *R.*; Notizen 658 *R.*
- und Jahn, H., Ueber die spezifische Wärme des Antimons und einiger Antimonverbindungen 280 *R.*
- Pechiney, A. R. & Co., Verfahren und Apparat zum Formen von geschmolzenem Aetznatron in feste Platten 189 *P.*; Oberflächencondensator bzw. Kühler für metallangreifende Gase u. Dämpfe 270 *P.*; Ofen zum Erhitzen fester Stoffe ohne Berührung mit den Verbrennungsgasen 373 *P.*
- Pechmann, H. v., und Wehsarg, K., Ueber Diäsonitrosoaceton 2465 *b.*
- , s. Cornelius, H.
- , s. a. Stokes, H.
- Peiper, E., s. Schulz, H.
- Pellizzari, G., (1:3)-Amidobenzoësäurederivate einiger einbasischen Säuren und Oxy Säuren 254 *R.*; Untersuchungen über von der *m*-Amidobenzoësäure abgeleitete, complicirtere Amidosäuren. II. Ueber die Benzamsäuren einiger einbasischen und zweibasischen Säuren 295 *R.*; Phenylhydrazin und amidirte Verbindungen 824 *R.*
- Penfield, S. L., und Harper, D. N., Ueber die chemische Zusammensetzung von Herderit und Beryll, nebst einer Notiz über die Fällung des Aluminiums und die Trennung des Berylliums und Aluminiums 797 *R.*
- Penniman, R. S., Ammoniumnitrat 516 *P.*
- Penzoldt, F., Ueber einige Erscheinungen am Harn nach Naphtalingebrauch 616 *R.*
- Perger, H. v., Ueber die Einwirkung von Acetessigäther und Acetondicarbonsäureester auf Hydrazoverbindungen 2140 *b.*
- Perillon, Schnelle Bestimmung des Kohlenstoffs, Phosphors u. s. w. 181 *R.*
- Perkin, A. G., und Perkin, W. H. (jun.), Notiz über «Kamala» 3109 *b.*
- , W. H. (jun.), Ueber die Constitution der Undecylensäure nach ihrer magnetischen Circularpolarisation und über die magnetische Circularpolarisation und andere physikalische Eigenschaften der Mono- und Diallylessigsäure, der Mono- und Diallylmalonsäure und der Aethyläther der beiden letzteren 338 *R.*; Die Bildung von Säuren aus Aldehyden bei der Einwirkung von Anhydriden und Salzen und über die Bildung von Ketonen aus den Verbindungen von Anhydriden mit Salzen 346 *R.*; Ueber die magnetische Rotation der Mischungen von Wasser mit einigen Fettsäuren, mit Alkohol und mit Schwefelsäure, u. einige Bemerkungen

- über Krystallwasser 808 R.; Ueber die Orthophenylndiacrylsäure 435 a; Ueb.d.Trimethylendicarbonsäure(1,1) 1049 a; Ueber die Condensation von Formaldehyd mit Malonsäureäther 1053 a; Ueber die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natracetessigäther 1244 a; Ueber die Tetramethylendicarbonsäure (1, 2) 2038 b; Ueber die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Acetessigäther, Benzoyl-essigäther und Acetondicarbonsäureäther 2557 b.
- Perkin, W. H., s. a. Colman, H.
 —, und Freer, P. C., Ueber den Acetyltrimethylencarbonäureäther 2561 b.
 —, und Obrembsky, M., Ueber den $\alpha_1\text{-}\alpha_2$ -Diacetyladipinsäureäther 2045 b.
- Perrenoud, P., Ueber einige Harzsäuren aus der Familie der Abiötinen 22 R.
- Pesci, L., Ueber das Phellandren, Terpen der Essenz von Phellandrium aquaticum 874 R.
 —, und Bettelli, C., Untersuchungen über das linksdrehende Terpentinsöl 875 R.
- Peters, J. J. W., Verfahren, den Presshefen- und Hefenschäum, fertige oder halbfertige Presshefen von Unreinigkeiten und schädlichen Pilzen zu befreien 423 P.
 —, K., Ueber Leinölsäure 745 R.
- Petri, R. J., Verfahren zur Darstellung eines grünen Farbstoffes durch Nitron des Liebermann'schen Phenolfarbstoffes 641 P.
- Pettersson, O., Luftanalyse nach einem neuen Princip 849 R.; Gasanalytische Methode 849 R.
 —, s. Nilson, L.
- Peyster, W., s. Le Myé, A.
- Pfeiffer, G., s. Kelbe, W.
- Pfitzinger, W., Chinolinderivate aus Isatinsäure 69 R.
- Pflüger, E., Ueber eine Methode, für die Maassanalyse Lösungen genau bestimmten Procentgehaltes herzustellen 221 R.; Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Harnstoffes mit Hypobromitlauge 791 R.
- Pflüger, E., und Bohland, K., Ueber die Bestimmung des Stickstoffs im menschlichen Harn 215 R.; Ueber die Grösse des Eiweissumsatzes bei dem Menschen 217 R.; Prüfung der Harnstoffanalyse Hüfner's mit Hilfe der von uns verbesserten Methode 789 R.; Ueber eine Methode, den Stickstoff des menschlichen Harns annäherungsweise schnell zu bestimmen 790 R.; Verbesserung der Harnstoff-Analyse von Bunsen mit Berücksichtigung der stickstoffhaltigen Extractivstoffe im menschlichen Harn 790 R.; Bestimmung des Harnstoffes im menschlichen Harn mit Bromlauge 792 R.
 —, und Schonek, Fr., Ueber die Titration des Harnstoffes mittelst Bromlauge nach der Methode des Dr. H. J. Hamburger 788 R.; Ueber die Bestimmung des Harnstoffes im menschlichen Harn nach der Methode von Knop-Hüfner 789 R.
- Pfordten, O. von der, Untersuchungen über das Titan 666 R.
- Pfungst, A., Ueber die Einwirkung von Nitromethan auf einige Chlorhydrine 596 R.
- Philip, M., Ueber die Einwirkung des Orthotolidins auf Hydrochinon und Resorein 596 R.
 —, s. Bamberger, E.
- Philips, B., Zur Kenntniss des Triphenylarsins 1031 a.
- Phillips, H., Note über die Werthbestimmung von Calciumacetat 363 R.
- Phipson, T. L., Ueber die Identität von Regianin und Juglon 28 R.
- Piccard, J., Ueber Cantharidin und Orthoxylolderivate 1404 a.
- Piceni, s. Leblois.
- Pickel, M., Ueber einige Verbindungen des Phenylhydrazins 302 R.
- Pickering, S. U., Ueber die Molekulargewichte der Flüssigkeiten und

- festen Stoffe 6 R.; I. Modificationen schwefelsaurer Doppelsalze 159 R.; II. Modificationen schwefelsaurer Doppelsalze. II. Theil. Bestimmung der specifischen Wärmen 160 R.; Einfluss der Temperatur auf den Wärmewerth der chemischen Verbindung 379 R.; Ueber das Krystallwasser 430 R.
- Pickering, S. U., s. Alston, E.
—, s. Farrer, E.
- Pietet, A., Ueber α -Phenylindol 1063a.
—, R., Aus Kohlensäure und schwefeliger Säure bestehende Verflüchtigungslüssigkeit für Kältemaschinen 44 P.
- Pieper, C., Verfahren zur Darstellung von Fluorsalzen des Aluminiums 325 P.; Verfahren, Kartoffeln und Rüben mit heisser Luft zu kochen 642 P.
- Pierce, W. S., Neuerungen in der Herstellung von Düngemitteln 153 P.
- Pieszcek, E., s. Claus, A.
- Piper, R., und Rotten, M. M., Herstellung von acetonfreiem Methylalkohol aus rohem Holzgeist 721 P.
- Pisenti, G., Ueber die Veränderungen der Gallenabsonderung während des Fiebers 878 R.
—, s. Albertoni, P.
- Piutti, A., Ein neues Asparagin 1691 R.; Ueber die Naphtylphthalimide 250 R.; Untersuchungen über die Phtalylasparaginsäure 548 R.; Fumaride und Succinide einiger secundärer Monamine 555 R.; Ueber ein neues Asparagin 651 R.; Einwirkung von Phtalanhydrid auf Amide und Amidophenole 696 R.
- Plaats, J. D. van der, Versuch zur Berechnung der Atomgewichte von Stas 427 R.; Bemerkungen über das Brom und die Bromwasserstoffsäure 593 R.
- Planta, A. von, Ueber die Zusammensetzung einiger Nectar-Arten 768 R.
—, s. Schulze, E.
- Plöchl, J., Ueber Orthonitroglycine und ihre Reductionsproducte 6a; Bemerkungen zur Abhandlung des Hrn. Hinsberg über Chinoxaline 895a; Bemerkung zu Hrn. Robuffat's Abhandlung »Ueber die Condensation der Hippursäure mit Aldehyden« 1256a; Ueber Phenylglycidsäure 3167b.
- Plugge, P. C., Vorkommen von Andromedotoxin in verschiedenen Ericaceen 351 R.
- Poehl, A., Ueber einige biologisch-chemische Eigenschaften der Mikroorganismen im Allgemeinen und über die Bildung der Ptomaine durch die Cholera bacillen im Speciellen 1159a.
- Pohl, J., Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Globulins im Harn und in serösen Flüssigkeiten 612 R.
- Poleck, Th., Ueber die chemische Structur des Safrols 1094a.
- Polis, A., Ueber aromatische Siliciumverbindungen 1012a; Ueber eine neue analytische Methode zur Bestimmung des Siliciums in organischen Verbindungen 1024a.
- Pollak, K., und Nawrocki, G. W. v., Trockenes Element 419 P.
- Pollitzer, S., Ueber den Nährwerth einiger Verdauungsproducte des Eiweisses 508 R.
- Polonowska, N., Ueber den sogen. Carbacetessigäther 2402b.
- Polstorff, K., Ueber Conessin 1682R.; Ueber Oxydimorphin 1760a.
—, und Mensching, J., Ueber die Prüfung auf Phosphor nach Mitscherlich's Verfahren bei Anwesenheit von Quecksilberchloriden 1763a.
—, und Schirmer, P., Ueber Conessin 78a.
- Popper, A., Zur Atomgewichtsfrage des Antimons 658R.; Ueb. die Zersetzung d. Chlorwassers im Sonnenlichte 49R.
- Posner, C., Notiz, den Bau der Harnsteine betreffend 175 R.

- Posspechow, W., Zur Geschichte der Azoverbindungen: über das Azocumol 169 R.
- Potier, Ueber die Kältemischungen und das Princip der grössten Arbeit 279 R.
- Poussereau, G., Ueber die Zersetzung des Eisenchlorids durch Wasser 524 R.
- Prat, P., Apparat zur Erzeugung von Gasen, von gashaltigen Flüssigkeiten und zur Luftfiltration 150 P.
- Prescott, A. B., Controlanalysen und Grenzen der Auffindung bei chemischen Trennungen 222 R.
- Preusser, J., s. Nietzki, R.
- Pringsheim, N., Ueber die Sauerstoffabgabe der Pflanzen im Mikrospectrum 619 R.
- Procter, H. R., Neue Beiträge zur Bestimmung des Gerbstoffes 414 R.
- Prost, E., Beiträge zum Studium der Platinsalze 666 R.: Einwirkung des Zinkstaubes auf Benzylchlorid 875 R.
- Przybytek, S., Ueber die Dioxiadipinsäure 873 R.
- , und Famintzin, A., Ueber die chemische Zusammensetzung der Blütenstaub-Aesche der Kiefer 32 R.
- Purdy, W. H., Verfahren und Mittel zum Reinigen von Eisen und Stahl 323 P.
- Q.**
- Quantin, H., Volumetrische Bestimmungsmethode von Sulfaten 796 R.
- Quincke, H., Ueber die Entstehung der Gelbsucht Neugeborener 36 R.
- R.**
- Rach, C., Ueber die Einwirkung nascenter Blausäure auf den Acetbernsteinsäureester 683 R.
- , s. Bischoff, C.
- Racine, S., Ueber Phtalaldehydsäure 778a.
- Raimann, E., Ueber das Fett der Cochenille 135 R.
- Ramann, E., Verfahren zur Herstellung eines fluorfreien Sintermittels für feuerfeste Massen 152 P.
- Rammelsberg, C., Ueber die Oxyde des Mangans und Urans 50 R.: Ueber ein krystallisiertes Silicocarbonat aus Sodalaug 658 R.
- Ramsay, W., und Young, S., Ergeben die statische und die dynamische Methode der Dampfspannungsmessung verschiedene Resultate? Eine Entgegnung auf Hr. Georg W. A. Kahlbaum's Antwort 69a; Ueber die statischen und dynamischen Methoden der Dampfdruckbestimmung 2107 b; Ueber die Zersetzungsproducte des Chloroforms bei Rothglühhitze 393 R.: Notiz über die Dampfdichten von Chloral-Aethylalkoholat 808 R.: Verdampfung und Dissociation. IV: Studie über die thermischen Eigenschaften der Essigsäure 809 R.
- Raoult, F. M., Anwendung der »Kryoskopie« zur Bestimmung der Molekulargewichte 3 R.: Untersuchungen über den Gefrierpunkt der Lösungen 279 R.: Ausdehnung des allgemeinen Gesetzes der Erstarrung auf Thymol und Naphtalin 477 R.: Einfluss des Concentrationsgrades auf den Gefrierpunkt der Lösungen 591 R.: Allgemeine Methode zur Bestimmung der Molekulargewichte 591 R.
- Raschen, J., s. Japp, F.
- Raschig, F., Zur Kenntniss des Berthollet'schen Knallsilbers 435 R.: Ueber die Verbindungen des Stickstoffs mit Gold 740 R.
- Raske, K., Zur chemischen Kenntniss des Embryo 173 R.
- Rath, Fr., Verfahren und Einrichtung zur Dephlegmirung von Alkohol- und anderen Dämpfen 154 P.
- Rathke, B., Ueber Verbindungen

- aus Perchlormethylmercaptan und Anilin oder Toluidin 395*a*; Ueber die Darstellung von Methylviolett mittelst Perchlormethylmercaptan 397*a*; Bemerkungen zu einer Abhandlung des Herrn Merling 2796*b*.
- Rebuffat, O., Ueber die Condensation der Hippursäure mit Aldehyden 251 *R*.
- Recoura, A., Ueber die Modificationen des Chromsesquichlorids; grünes Sesquichlorid 233 *R*.; Ueber die Modificationen des Chromsesquichlorids. Graues wasserhaltiges Chlorid. Wasserfreies Chlorid 233 *R*.; Ueber die Umwandlung des Chromchlorürs in Chromchlorid. Moleculare Zustände des Chromoxyds 331 *R*.; Umwandlung des Chromchlorürs in Sesquichlorid. — Mechanismus der Lösung des wasserfreien Chromsesquichlorids 331 *R*.
- Rée, A., Ueber β -Sulfophtalsäure, β -Oxyphthalsäure und β -Chlorphthalsäure 692 *R*.
- Reed, H., Ueber ein Dimethylnaphthochinolin; vorläufige Mittheilung 26 *R*.; Ueber β -Naphthoacridin 600 *R*.
- Reese, A., s. Michaelis, A.
- Régi, L. und Desjardins, L., Verfahren und Apparate zur Darstellung von Schwefelkohlenstoff 800 *P*.
- Regnard, P., Wirkung des Chlorophylls ausserhalb der Pflanzenzelle auf Kohlensäure 31 *R*.
- Reher, L., Ueber α - und γ -Aethylchinolin 2995*b*.
- Reicher, L. T., Ueber die Geschwindigkeit der Verseifung. II. Abhandlung 200 *R*.
- Reichhardt, Bestimmung der Salpetersäure als Ammoniak 852 *R*.
- Reimarus, C., Ueber die Einwirkung von Jodalkylen auf Dibenzylthioharnstoff 2348*b*.
- Reimer, C. L. und Will, W., Ueber einige Derivate der Erucasäure und Brassidinsäure 3320*b*.
- Reinhardt, C., Ueber die Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette 291 *R*.; Herstellung einer haltbaren Jodkaliumstärkelösung 319 *R*.; Gewichtsanalytische Manganbestimmung 364 *R*.
- Reinsch, P. F., Verfahren zur Gerbung und zur Färbung von Leder 806 *P*.
- Reis, M. A. von, Eine Vereinfachung der Molybdänmethode zur Bestimmung des Phosphors 40 *R*.; Eine Vereinfachung der Molybdänsäuremethode zur Bestimmung der Phosphorsäure 40 *R*.; 116 *R*.
- Reissert, A., Zur Einwirkung des Anilins auf Dibrombernsteinsäure 1644*a*.
- , und Tiemann, F., Ueber Condensationsproducte von β -Anilidosäuren 622*a*.
- Reitmair, O., Zur Bestimmung des Stickstoffs in salpeterhaltigen Düngern 371 *R*.
- Remsen, Ira, u. Bayley, W. S., Ueber p -Brombenzoesäuresulfimid 835 *R*.
- , und Hillyer, W., Methoden zur Bestimmung der relativen Beständigkeit der Alkylbromide 820 *R*.; Ueber die Oxydation der Substitutionsproducte aromatischer Kohlenwasserstoffe 821 *R*.
- , und Palmer, A. G., Untersuchungen über die Sulfimide. Ueber Benzoesäuresulfimid 834 *R*.; Ueber p -Aethoxybenzoesäuresulfimid 835 *R*.; Ueber die Zersetzung von Diazovorbindingen 837 *R*.
- , und Palmer, C. S., Ueber Benzoyltoluolsulfamid und einige seiner Abkömmlinge 836 *R*.
- Romy, A., s. Lellmann, E.
- Renard, A., Ueber die Elektrolyse der Salze 159 *R*.; Ueber die Propionsäure 677 *R*.
- Rennie, E., p -Benzylphenol und seine Derivate; und ein isomeres Benzylphenol 439 *R*.

- Renzi, E. de, Chemische Reaction des Blutes 502 R.; Ueber das Ozon 787 R.
- Reynolds, J. I., Ueber eine Methode das periodische Gesetz zu erläutern 647 R.
- Ricciardi, L., Chemische Untersuchungen der vom Aetna im Mai und Juni 1886 ausgeworfenen Stoffe 718 R.
- Richardson, A., Bestimmung der Dampfspannung von Alkoholen und organischen Säuren und Beziehungen zwischen diesen Dampfspannungen 808 R.
- , Clifford und Crampton, C. A., Vorläufige Mittheilung über die Zusammensetzung des Weizenkeimes und über die Anwesenheit von einer neuen Zuckerart und von Alontoïn 1180 a.
- Richet, C., Ueber die toxische Wirkung der Alkalisalze 106 R.; Einfluss des Nervensystems auf die Wärmebildung. Die Beziehungen des Gehirns zur Körperwärme und zum Fieber 509 R.
- Richter, R., Gasentwicklungsapparat 372 P.
- , V. v., Ueber den sogenannten kritischen Druck der festen Substanzen 1057 a; Ueber die Einwirkung von Chromylchlorid auf Nitrotoluol. Darstellung von Paranitrobenzaldehyd 1060 a; Notiz 1938 b.
- Rideal, S., Bemerkung über Isodimorphismus 589 a; Ueber die Reaction zwischen Ammoniak und Chromdichlorid 387 R.
- Riehm, P., s. a. Engler, E.
- , s. a. Levin, J.
- Ris, C., Ueber Reactionsverhältnisse des β -Dinaphtylamins 2016 b; Ueber das Phenazin 2206 b; Ueber das Thio- β -dinaphtylamin und einige Derivate desselben 2240 b.
- , s. Merz, V.
- Rischbiet, P. und Tollens, B., Untersuchung von Melitose oder Raffinose aus Melasse, Baumwollsamensamen und Eucalyptusmannna. II. Versuche mit Melasse- und Baumwollraffinose 299 R.
- Ritter, E. Baron, und Kellner, C., Verfahren, um Bleiplatten mit Kesselwänden zu verbinden 188 P.
- Rivière, C., s. Chappuis, J.
- Robinson, J., Schwefel- und Arsenverbindungen 420 P.
- Rodatz, P., s. Stohmann, F.
- Roder, A., Indole aus *m*-Hydrazinbenzoëssäure 829 R.
- Röhm, F., Beiträge zur Physiologie des Glycogens 877 R.
- Römer, A., Ueber den Einfluss der Masse auf die Chlorirung brennbarer Gase 670 R.
- , s. Gattermann, L.
- Röntgen, W. C., und Schneider, J., Ueber Compressibilität und Oberflächenspannung von Flüssigkeiten 730 R.
- Röse, Ueber den Nachweis und die Bestimmung von Fuselöl 184 R.
- Rössing, A., Ueber den *s*-Diphenylglycerinäther und einige seiner Derivate 63 a.
- , s. Otto, R.
- Röttger, E., s. Nagues, A.
- Rohrbeck, H., Trockenapparat für Laboratorien mit Ventilation 94 R.
- Rohrman, L., und Hiller, M., Absorptionsapparat 150 P.
- , s. Lunge, G.
- Romanis, R., Bericht über Asche von Holz und anderen Waldproducten 44 R.
- Romburgh, P. van, Ueber die Wirkung der Salpetersäure auf das Benzamid und seine alkylirten Derivate 347 R.
- Romegialli, A., Beitrag zur Theorie der Essiggährung und zur Technologie der Essigbildung 550 R.
- Romig, E., s. Anschütz, R.
- Roscoe, H. E., Notiz über die frei-

- willige Polymerisation flüchtiger Kohlenwasserstoffe bei gewöhnlicher Temperatur 393 R.
- Rosenberg, J., Ueber das Trichlorthiophen und einige Derivate desselben 650a; Ueber die Anhydride der aromatischen Sulfosäuren 652a.
- Rosenblatt, T., Ueber salpetersaure Doppelsalze des Cäsiums und Rubidiums 2531b; Ueber die Löslichkeit einiger Goldverbindungen 2535b.
- Rosenblatt, Th., Ueb. das Verhalten der Salze des Nickels und Kobalts zu Kaliumthiocarbonat 178 R.
- Rosenfeld, M., Vorlesungsvorlesungen 1899b.
- Rosenhek, J., s. Erlenmeyer, E.
- Rosenthal, T., Ueber die β -Sulfo-*propionsäure* 391 R.
- , C., Ueber den chemischen Nachweis von gelöstem Blutfarbstoff im Harn 786 R.
- Roser, W., Untersuchungen über Pyridincarbonsäuren 706 R.
- , s. Howard, W.
- Rospendowski, Ueber die isomeren Naphtylphenylkotohe 304 R.
- Roth, C. F., Pyridincondensation 360a; ein neuer Apparat zur Bestimmung von Schmelzpunkten 1970b.
- , und Lange, O., Ueber *aa'*-Dimethylpyridin und die zugehörige Dicarbonsäure 786a.
- , s. Ladenburg, A.
- Rotten, M. M., Verfahren zur Darstellung löslicher Magnesiumseifen 74 P.; Verfahren zur Trennung des Kalks von Strontian 892 P.; Verfahren zur Gewinnung von diastase-reichem Malz 423 R.
- , s. Piper, R.
- Rougemont, W., Zur Prüfung der Salpetersäure und des Natronsalpeters auf Jod und Jodsäure 415 R.
- Rousseau, G., Neue Untersuchungen über die Manganite der alkalischen Erden 201 R.; Ueber Bildung und Zerfall des mangansauren Baryums und Strontiums 230 R.; Ueber die Natriummanganite 661 R.
- Roux, L., Die Wirkung des Chloraluminiums auf die gebromten, gechlorten und jodirten Naphthaline 441 R.
- , s. a. Barbier, L.
- Royère, W. de la, Ueber ein Isomeres des Tetrabromhydrocamphens 438 R.
- Rubner, M., Calorimetrische Untersuchungen 455 R.; Versuche über den Einfluss der Temperatur auf die Respiration des ruhenden Muskels 145 R.
- Rudolph, Ch., Verfahren zur Darstellung von Paratoluidin aus Paranitrobenzylchlorid 73 P.
- Rudolph & Kühne, und Iwand, M., Ersatz des Ausschleuderns beim Carbonisiren auf nassem Wege durch Einleiten directen Dampfes 422 P.
- Rüdorff, F., Ueber Verbindungen des Arsentrioxydes mit Chlor-, Brom- und Jodkalium und -Ammonium 266Sb.
- Ruffin, M., s. Bang, A.
- Rügheimer, L., Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hippursäure 1169a.
- Ruttan, R. F., Trimethyläthylamidobenzol 2382b.
- Rydberg, J. R., Ueber Sättigungscapazität und Atomgewicht 383 R.
- Ryder, J., s. Michael, A.

S.

- Sabatier, P., Vertheilung einer Base zwischen zwei Säuren, speciell, wenn Alkalichromate gegeben sind 649 R.; Absorptionsspectren der Alkalichromate und der Chromsäure 649 R.; Einige auf die Chromate bezügliche thermische Daten 732 R.
- Sachs, J., s. Aronsohn, E.
- Sadler, B. jr., s. Headden, W.
- Sänger, A., Ueber einige Aether und

- eine neue Bildungsweise der Unterphosphorsäure 231 *R.*
- Sagliar, A., Ueber ein neues Doppeljodid von Kupfer u. Ammoniak 659 *R.*
- Sahli, W., Ueber das Vorkommen von Pepsin und Trypsin im normalen menschlichen Harn 174 *R.*
- Salkowski, E., Zur Kenntniss des Pferdeharns 69 *R.*; Zur Kenntniss der Eiweissfäulniss, III: Ueber die Bildung der nicht hydroxylierten aromatischen Säuren 310 *R.*; Notiz, die Nylander'sche Zuckerreaction betreffend 358 *R.*; Kleinere Mittheilungen 559 *R.*; Zur Kenntniss der Eiweissfäulniss, III: Ueber die Bildung der nicht hydroxylierten organischen Säuren; Nachtrag 568 *R.*; Zur Kenntniss des Giftes der Miesmuschel (*Mytilus edulis*) 584 *R.*; Ueber die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure u. Aetherschwefelsäure im Harn 775 *R.*; Ueber die quantitative Bestimmung der sogenannten reducirenden Substanz im Harn 787 *R.*
- Salvioli, G., Ueber die Wirkung der diastatischen Fermente auf die Blutgerinnung 579 *R.*
- Salzbergwerk Neustassfurt, Apparate zur Darstellung von Magnesia aus Chlormagnesium 860 *P.*
- Salzer, T., Ueber eine neue Bildungsweise der sogenannten Pentathionsäure 1696 *a.*; Ueber Ferrocyanammoniumcalcium 1697 *a.*; Ueber Unterphosphorsäure 232 *R.*: 336 *R.*
- Sandmeyer, T., Ueber Aethyl- und Methylhypochlorid 857 *a.*; Ueber Derivate der Kohlensäure 862 *a.*; Ueber die Einwirkung von Imidokohlensäureester auf aromatische Orthoverbindungen 2650 *b.*
- Sanger, C., s. Hill, H.
- Sauer, O., Verfahren und Apparat um Oele, besonders Palmöl, in Firniss überzuführen 641 *P.*
- Saytzew, A., Ueber die Oxydation der Olein- und Elaëdinsäure mittelst Kaliumpermanganats in alkalischer Lösung 20 *R.*
- Saytzew, M. K. u. A., Zur Geschichte d. Oxystearinsäuren verschiedener Abkunft 541 *R.*
- , A., s. Baratajew, S.
- , s. Gortalow, A.
- , s. Tschebotarew, A.
- , s. Ustinow, D.
- Scacchi, E., Krystallographische Untersuchung des Fluoroxymolybdats des Ammoniums; $\text{Mo O}_2 \text{Fl}_2 \cdot 2 \text{N H}_4 \text{Fl}$ 537 *R.*
- Schäfler, C. F. H., Verfahren zur Herstellung von Hefe 423 *P.*
- Scheibler, C., Apparat zum Auslaugen von Zucker aus Rüben oder anderen zuckerhaltigen Stoffen mittelst flüchtiger Flüssigkeiten 724 *R.*; Nekrolog auf J. Stöckhardt 1471 *a.*; Ueber die Herstellung reicher Kalkphosphate in Verbindung mit einer Verbesserung des Thomasprocesses 1883 *b.*; Ueber das Verhalten der alkalischen Erden und deren Hydrate gegen trockene Kohlensäure 1973 *b.*; Ueber die Wasserbestimmung in den Strontianhydraten 2865 *b.*; Beitrag zur Kenntniss der Melitriose (Raffinose), deren Nachweis und quantitative Bestimmung neben Rohrzucker 2868 *b.*; Verfahren zur Gewinnung phosphorsäurereicher Schlacke nach dem unter No. 12700 patentirten Verfahren zur Entphosphorung des Roheisens 190 *P.*
- Scheidel, A., Darstellung von Ortho-nitroamidoparamethoxybenzol und Ortho-nitro-amido-para-äthoxybenzol durch Einwirkung von Ammoniak auf Mononitrodimethylhydrochinon oder Mononitro-diäthylhydrochinon 518 *P.*
- Schenk, F., Zur Kritik der Harnstoffbestimmung nach Plehn 788 *R.*; Ueber den Correctionscoefficienten bei Hüfner's Brommethode 789 *R.*

- Schenk, F., s. a. Pflüger, E.
- Schertel, A., Antwort auf Dr. Strohecker's Erwiderung 1368a.
- Scheschukow, M., Einwirkung von Isobutylen auf Jodwasserstoffsäure 544 R.
- Scheufelen, A., Ueber Eisenverbindungen als Bromüberträger 95 R.
- Scheurer-Kestner, Ueber die Verwendung der Pyrite an Stelle des Schwefels bei der Fabrikation der Schwefelsäure und die Fortschritte, welche beim Brennen derselben gemacht worden sind 291 R.
- Schiff, H., Ueber Farbstoffbasen aus Furfurol 847a; Weiteres über Farbstoffbasen aus Furfurol 2153b; Untersuchungen über complicirte von der *m*-Amidobenzoësäure sich ableitende Amidosäuren. I. Ueber Oxalamidobenzoësäuren 252 R.; Untersuchungen über von der *m*-Amidobenzoësäure abgeleitete, complicirtere Amidosäuren. I. Ueber Oxalamidobenzoësäuren 294 R.; Untersuchungen über von der *m*-Amidobenzoësäure abgeleitete, complicirtere Amidosäuren. III. Ueber Tartramido- und Malamidobenzoësäuren 296 R.
- , R., Einige Molekularvolumina 560a; Specifische Wärme homologer Reihen flüssiger Kohlenstoffverbindungen 644 R.; Verdampfungswärmen homologer Kohlenstoffverbindungen 646 R.
- Schimmelbusch, C., Die Blutplättchen und die Blutgerinnung 462 R.
- Schirmer, P., s. a. Polstorff, K.
- Schlagdenhauffen, F., s. Heckel, E.
- Schleicher, E., Zur Kenntniss der Ketone der Thiophengruppe 660a; Gemässigte Oxydation des Aethylthiophens 671a; Ueber das Isopropylthiophen, $C_4H_7S - CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ 672a.
- Schlosselman, J., s. Carnelley, T.
- Schlieper, A., Indole aus β -Naphthylhydrazin 831 R.
- Schliephaacke, N., Neuerung in der Herstellung von Metalllegirungen 271 P.
- Schlösing, T., Bemerkungen zu Berthelot und André's Mittheilungen »über Gehalt und Bestimmung des Ammoniaks im Boden« 388 R.; Ueber die Bestimmung des Ammoniaks 714 R.; Neuerung in der Sodafabrikation durch das Ammoniakverfahren 885 P.
- Schmid, E., Beitrag zur Kenntniss der Schmieröle 43 R.
- , J., Ueber das Fisetin, den Farbstoff des Fisetholzes 1734a.
- Schmidt, C., Buntfeuermasse 73 P.
- , E., Notiz über Aepfelsäuren verschiedenen Ursprungs 678 R.; Ueber das Zinksalz der Methyläthyllessigsäure 679 R.; Ueber die Jervasäure, ein neues Vorkommen der Chelidonsäure 704 R.; Ueber ein Coffein 704 R.; Ueber das Vorkommen der Angelicasäure in der Sumbulwurzel 705 R.; Ueber Chelidoninsäure, eine Säure aus dem Kraute von Chelidonium majus 705 R.; Ueber das Vorkommen von Vanillin in der Asa foetida 705 R.
- , s. Claus, A.
- , G., s. Pampel, O.
- , H., Das Titriren saurer wolframsaurer Salze 414 R.
- , O., s. Claus, A.
- , R., s. Lunge, G.
- Schmiedeberg, O., Ueber die pharmakologischen Wirkungen und die therapeutische Anwendung einiger Carbaminsäureester 579 R.
- Schmieder, J., Ueber die chemischen Bestandtheile des Polyporus officinalis 839 R.
- Schmitt, C., Zur Chemie und Physiologie der Fleischpeptone 33 R.
- Schmitz, S., Bestimmung des Stickstoffs in Steinkohle und Coke 630 R.
- Schnapauff, E., Ueber Cumidinsäuren 2508b.

- Schneider, Zum Nachweise organischer Säuren 370 *R.*
- , A. E., Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf die Hydrazintoluolsulfosäuren 837 *R.*; Verfahren zur Trennung der beiden isomeren Toluidinsulfosäuren 838 *R.*
- , C., s. Paal, C.
- , R., Abdampfturm mit beweglichen, beliebig verstellbaren Rieselflächen 187 *P.*
- Schober, J., Ueber Verbesserungen an Verbrennungsöfen 631 *R.*
- Scholvien, L., Beiträge zur Kenntniss der Knallsäure 22 *R.*
- Schoop, P., Ueber die Untersuchung der Anilinöle 43 *R.*
- , s. a. Löbisch, W.
- , F., Anwendung der spectroscopischen Untersuchungsmethode in der Anilinfarbenindustrie 718 *R.*
- Schotten, C., Zur Kenntniss der Gallensäuren 763 *R.*
- Schramm, J., Ueber den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reactionen bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen 212 *a.*
- Schreib, H., Neuerung in der Darstellung der sogenannten Ammoniak-soda 720 *P.*
- Schreiber, J., Ueber experimentell am Menschen zu erzeugende Albuminurie 173 *R.*; 461 *R.*
- Schröder, J., Ueber die specifischen Gewichte der Quecksilbersublimat-Lösungen in Wasser und in Alkohol 161 *R.*
- , M., s. Hänel, E.
- , s. Hänisch, E.
- , W. v., Ueber die Wirkung einiger Gifte auf Ascariden 313 *R.*; Die Bildung des Harnstoffes in der Leber 314 *R.*
- Schröter, J., s. Worm-Müller.
- , R., Verfahren zur Abscheidung von Ichthyolsulfosäure 375 *P.*
- Schubart, L. H., Ueber das *p*-Hobenzenylamidoxim und Abkömmlinge desselben 1487 *a.*
- Schubert, S., s. Hönig, M.
- Schütz, E., Eine Methode zur Bestimmung der relativen Pepsinmenge 402 *R.*
- Schützenberger, P., Neue Untersuchungen über die Proteinstoffe 30 *R.*; Untersuchungen über Gelatine 697 *R.*
- Schulhof, L., s. Goldschmidt, H.
- Schulte im Hof s. Claus, A.
- Schultz, G., s. Bender, F.
- Schulz, H., Die Wirkung der Thallinsalze auf Fäulnis und Gährung 579 *R.*; Zur Wirkung der Mercurialis perennis L. 617 *R.*; Ueber das Congoroth als Reagens auf freie Säure 847 *R.*
- , H., u. Peiper, E., Zur Wirkung des Conium hydrobromatum 461 *R.*
- , R., s. Leonhardt, A.
- Schulze, B., s. Weiske, H.
- , E., Zur Kenntniss der stickstoffhaltigen Bestandtheile der Kürbiskeimlinge 32 *R.*; Ein Nachtrag zu den Untersuchungen über die Amidosäuren, welche bei der Zersetzung der Eiweissstoffe durch Salzsäure und durch Barytwasser entstehen 108 *R.*; Notiz, betreffend die Bildung von Sulfaten in keimenden Erbsen 404 *R.*; Ueber die Methoden, welche zur quantitativen Bestimmung der stickstoffhaltigen Pflanzenbestandtheile verwendbar sind 856 *R.*
- , und Bosshard, E., Zur Kenntniss des Vorkommens von Allantoin, Asparagin, Hypoxanthin und Guanin in den Pflanzen 261 *R.*; Ueber einen neuen stickstoffhaltigen Pflanzenbestandtheil 498 *R.*; Untersuchungen über die Amidosäuren, welche bei der Zersetzung der Eiweissstoffe durch Salzsäure und durch Barytwasser entstehen 567 *R.*
- , und Planta, A. v., Ueber das Vorkommen von Vernin im Blüten-

- staub von *Corylus avellana* und *Pinus sylvestris* 772 R.
- Schulze, E., u. Stoiger, E., Ueb. einen neuen stickstoffhaltigen Bestandtheil der Keimlinge von *Lupinus luteus* 1177a.
- , —, u. Bosshard, E., Untersuchungen über die stickstoffhaltigen Bestandtheile einiger Rauhfutterstoffe 840 R.
- Schulze-Berge, Verfahren zur Wiedergewinnung von Schwefelsäureanhydrid aus Gemengen organischer Farbstoffe und aus anderen ähnlichen Gemengen 518 P.
- Schustor, H., Verfahren zur Herstellung von Kali-Ammoniakseife 192 P.
- Schwalb, Fr., Die nichtsauren Bestandtheile des Bienenwachses 746 R.
- Schwarz, H., Zur Kenntniss der Zinkstaubreaction 1140a.
- Schweinitz, E. A. von, Ueber das Octylbenzol 640a; Ueber Octylderivate des Thiophens 644a.
- Schweitzer, W., Ueber Aethylparaphenyldiamin 149a; Zur Kenntniss der Safranine 150a.
- , H., s. Bernthsen, A.
- , s. Claus, A.
- Sczymanski, F., Zur Kenntniss des Malzpeptons 257a.
- Sebelien, J., Beitrag zur Kenntniss der Eiweisskörper d. Kuhmilch 305R.
- Sée, G., Sparteinsulfat, ein die Herzthätigkeit kräftigendes und regulirendes Mittel 32 R.
- Seegon, J., Zur Umwandlung des Peptons durch die Leber 580 R.; Ueber Zucker im Harne bei Rohrzuckerfütterung 581 R.; Ueber Zucker im Blute mit Rücksicht auf Ernährung 581 R.; Ueber die Fähigkeit der Leber, Zucker aus Fett zu bilden 582 R.; Ueber gährungsunfähige reducirende Substanzen im Blute 583 R.
- Seibels, A., Verfahren zur Herstellung eines »Bolivia« genannten Gemisches von Perubalsam und Sesamöl unter gleichzeitiger Abscheidung des schwarzen Harzes aus dem Balsam 642 P.
- Seller, R., s. Donath, E.
- Sembritzki, Ph., Beitrag zur Chemie der Milch 572 R.
- Semper, A., s. Bernthsen, A.
- Senier, A., Zur Geschichte des Cyanurchlorids und der Cyanursäure 310a; Ueber die durch Einwirkung von Hexabromaceton auf Harnstoff entstehende α -Cyanursäure 1646a; Ueber die durch Einwirkung von Hexabromaceton auf Harnstoff entstehende β -Cyanursäure 2022b.
- Serrant, Sozolsäure oder Phenol-*o*-sulfosäure 394 R.
- Servais, E., und Lezius, H., Einrichtung zum Reinigen und Frischen von Gusseisen in d. Giesspfanne 720 P.
- Seyberlich, A., u. Trampedach, A., Verfahren zur Herstellung von krystallirtem wasserfreiem Traubenzucker mittelst Salpetersäure 863 P.
- Seyffart, J., Dispersionspolarimeter zur Bestimmung der Drehung der Polarisationssebene für polarisirtes monochromatisches Licht beliebiger Wellenlänge 151 P.
- Seyfferth, E., Zur Kenntniss der Pikolinsäure und Nicotinsäure 706 R.
- Shimidzu, T., s. Divers, E.
- Sieber, N., Ueber die Pigmente der Chorioidea und der Haare 608 R.
- , s. Nencki, M.
- Silber, P., s. Ciamician, G.
- Simonsin, S., Acetophenon oder Hypnon, ein neues hypnotisches Mittel 219 R.
- Simpson, J., s. Parnell, E.
- Sipőcz, L., Ueber die chemische Zusammensetzung einiger seltener Minerale aus Ungarn 95a.
- Sisson, G., Magnesiumsulfhydrat zur Darstellung von reinem Schwefelwasserstoffgas 389 R.

- Siwoloboff, A., Ueber die Siedepunktsbestimmung kleiner Mengen Flüssigkeiten 795 *a*.
- Skalweit, J., Exacte Bestimmung des Glycerins im Wein u. Bier 368 *R*.
- Skraup, Zd. H., Farbenreactionen zur Beurtheilung der Constitution von Carbonsäuren der Pyridin-, Chinolin- und verwandter Reihen 758 *R*.; Zur Constitution des Cinchonins 760 *R*.
- , und Brunner, Ph., Constitution einiger Chinolinderivate 442 *R*.; Notiz über die *m*-Chinolinbenzencarbonsäure 755 *R*.
- Smith, A. P., Bemerkungen über Identificirung von Alkaloiden und anderen krystallisirten Körpern mit Hilfe des Mikroskops 369 *R*.
- , E. F., und Knerr, E. B., Substitutionsproducte der Salicylsäure 517 *R*.; Bestimmungen u. Trennungen auf elektrolytischem Wege 708 *R*.
- , F., s. Austen, P.
- , P., Mikrochemische Methode zur Identificirung von Silberhaloidsalzen 631 *R*.
- , W., Portlandcement 125 *P*.; Untersuchung der Phenole eines Hochofentheers, erhalten bei dem Aloxander- und Mc Cosh-Process in den Gartsherrie-Eisenwerken 138 *R*.
- Smolka, A., Ueber einige neue Pikrate 144 *R*.
- Snape, L., Ueber einige aromatische Cyanate und Carbamate 348 *R*.
- Société anonyme de raffinage spécial des mélasses, Verfahren zur Reinigung von Syrupen und Melassen durch deren Zurückführung in die Saftextraction 864 *P*.
- Société anonyme générale de maltose, Verfahren zur Herstellung von Maltosyrup aus Stärke und stärkehaltigen Rohstoffen 154 *P*.
- Société anonyme le ferronickel, Verfahren zur Herstellung von Nickelstahl 858 *P*.
- Société nouvelle de raffineries de sucre de St. Louis, Reinigung von Zuckerlösungen 520 *P*.
- Söderbaum, H. G., Ueber die Platosoxalsäure 203 *R*.
- Soldenhoff, R. de, Koksofen 226 *P*.
- Soloredor, H., s. Krüss, G.
- Soltzien, P., Verfahren zur Entbitterung von Lupinen und anderen Früchten. 805 *P*.
- Solvay & Co., Ofen mit Wärmewiedergewinnung durch Circulation eines feuerbeständigen Materials 269 *P*.; Ofen zur Darstellung von Chlor auf trockenem Wege 272 *P*.
- Sonnenschein, A., Apparat zur volumetrischen Stickstoffbestimmung 631 *R*.
- Sorokin, B., Ueber Anilide der Glycose 513 *a*.
- Sostegni, L., Ueber Reisstärke: über die Beziehung zwischen ihr und der Menge der bei der Conversion gebildeten Dextrose; einige Untersuchungen über die Zusammensetzung der Amylocellulose und über eine in ihr gefundene fette Materie 103 *R*.
- Spadi, J., s. Miller, W. v.
- Spica, G., s. Canzoneri, F.
- , M., Einwirkung des Thiobenzamids auf Chloral 822 *R*.
- Spindler, H., Ueber den Austausch von Chlor, Brom und Jod zwischen organischen und anorganischen Halogenverbindungen 165 *R*.
- Spohr, J., Ueber den Einfluss der Neutralsalze und der Temperatur bei der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren. II. Abhandlung 279 *R*.
- Spronger, Verfahren zur Analyse von Eisen und Stahl 852 *R*.
- Spring, W., Ueber eine Methode, das periodische Gesetz zu erläutern 3092 *b*.; Reaction des Baryumcarbonats mit Natriumsulfat unter dem Einfluss des Drucks 728 *R*.
- , und Bourgeois, Ed., Ueber die

- Bildung von Schwefelsäure bei der Darstellung der Dithionsäure 656 *R.*
- Spring, W., und Loerener, Ad., Ueber die Reactionsfähigkeit der Halogenderivate des Schwefels 868 *R.*; Ueber die spezifische Wärme der Blei-Zinnlegirungen 869 *R.*
- Ssabanejew, A., Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Oleinsäure 239 *R.*
- Ssiwolobow, A., Das Mannitdichlorhydrin und dessen Reduction 297 *R.*
- Sokolow, N., Ueber die Einwirkung schwacher Alkalien auf das Nitroäthan 540 *R.*
- Ssorokin, Anilide der Galaktose und Lävulose 298 *R.*
- Stadthagen, Zur Kenntniss der Cystinurie 360 *R.*
- Staedel, W., Darstellung der Phenyl-essigsäure 1919*b.*
- , und Bauer, H., Ueber Methylierung des *m*-Nitroanilins 1939*b.*; Entmethylierung tertiärer, aromatischer Amine 1947*b.*; Ueber Azoverbindungen 1952*b.*
- Stahl, W., Ueber Raffination, Analyse und Eigenschaften des Kupfers 852 *R.*
- Stallard, G., Ueber Monobromphthal-säuren 248 *R.*
- Stanford, E. C. C., Ueber die Algen-säure und ihre Verbindungen 488 *R.*
- Stanley, A., Ueber einige chemische Eigenschaften und Constante des Natriumbichromates 812 *R.*
- Stegolitz, P., s. Claus, A.
- Steiger, E., Ueber das dextrinartige Kohlehydrat der Samen von *Lupinus luteus* 827*a.*
- Steiger, E., s. Schulze, E.
- Stein, Freiherr von., Verfahren zur Darstellung eines Blutdüngers 633 *P.*
- , H., s. Kelbe, W.
- Steinbrügge, H., Untersuchungen über das Vorkommen von Keratin in der Säugethierschnecke 459 *R.*
- Steinfeld, W., Untersuchungen über die toxischen und therapeutischen Wirkungen des Wismuths 511 *R.*
- Steiniecke, G., s. Elbs, K.
- Stern, H., Beiträge zur Pathologie der Leber und des Icterus. I. Ueber die normale Bildungsstätte des Gallenfarbstoffes 35 *R.*
- Stickel, C., s. Lellmann, E.
- Stingl, J., u. Morawski, Th., Zur Kenntniss der Sojabohne 493 *R.*
- Stockman, R., Ueber den wirksamen Bestandtheil der Senneblätter 71 *R.*; Die physiologische Wirkung des Benzoyl-Ecgonins 463 *R.*
- Stohmann, F., Calorimetrische Untersuchungen. VI. Abhandlung 199 *R.*; Entgegnung zu einer Abhandlung des Hrn. Thomsen 478 *R.*; Calorimetrische Untersuchungen. IX. Ueber den Wärmewerth der Homologen des Phenols. — X. Wärmewerth der Methylgruppen in den homologen Phenolen 643 *R.*
- , Rodatz, P., und Herzberg, H., Ueber den Wärmewerth des Benzols 199 *R.*; Calorimetrische Untersuchungen. VII. Ueber den Wärmewerth der Oxybenzole: VIII. Ueber den Wärmewerth der Hydroxylgruppen in den Oxybenzolen 379 *R.*
- , F., s. Henneberg, W.
- Stokes, H. N., u. Pechmann, H. v., Ueber die Einwirkung v. Ammoniak auf Acetondicarbonsäureäthyläther. Synthese v. Pyridinderivaten 2694*b.*
- Stokvis, B. J., Die Ursache der giftigen Wirkung der chlorsauren Salze 778 *R.*
- Stolte, H., Ueber einige organische Selenverbindungen 1577*a.*; Ueber Phenylselenenöl und Diphenylselenharnstoff 2350*b.*
- Stolz, F., Ueber die Jodpropargylsäure 536*a.*
- Storch, L., Ueber die Einwirkung von Ammoniaksalzen auf Glycerin 2456*b.*
- Stracciati, E., s. Bartoli, A.,

- Strasser, M., Verfahren zur Herstellung eines Klebmittels 805 *P.*
- Streatfield, F., s. Meldola, R.
- Stricker, T., s. Nölting, E.
- Striegler, M., Ueber die Melanurensäure 244 *R.*
- Strohecker, J., Erwiderung 1099*a*; Ceritoxide, Yttererde, Beryllerde und Chlorammonium in diluvialen Thonen 133 *R.*; Die Ceritoxide in praktischer Anwendung 234 *R.*
- Strohmer, F., Ein neuer Absorptionsapparat für Kohlensäurebestimmungen 321 *R.*
- Stuart, C., Ueber einige Beziehungen zwischen Benzalmalonsäure und ihren Nitroderivaten 347 *R.*; Ueber die Einwirkung von Zimtaldehyd und Salicylaldehyd auf Malonsäure 350 *R.*
- Stutzer, A., Trennung von Proteinstickstoff und Amidstickstoff in vegetabilischen Substanzen 185 *R.*
- Suida, W., s. Mauthner, J.
- Sullivan, C. O., Ueber das Vorkommen von Raffinose in der Gerste 243 *R.*
- Sundberg, C., Ein Beitrag zur Kenntniss des Pepsins 113 *R.*
- Sundvik, E. E., Ueber die Glycuronsäurepaarungen im Organismus 762 *R.*
- Sutkowski, J., Zur Kenntniss der Chinoxime 2314*b*.
- Szilasi, J., s. Grittner, A.
- Szymanski, F., Das Methylpropylpinakolin 1532*a*.
- T.**
- Tacke, Br., Ein Absorptionsapparat für die Gasanalyse 186 *R.*; Ueber die Bildung von Kohlenoxyd bei der Einwirkung von Sauerstoff auf pyrogallussaures Kalium 793 *R.*
- Tafel, J., Eine neue Darstellungsweise der primären Aminbasen 1924*b*; Ueber die γ -Amidovaleriansäure 2414*b*.
- Tamba, K., Untersuchung der Blätter von *Hydrangea Thunbergii* Sieb. (*Saxifrageae*) 105 *R.*
- Tamine, R., und Cuyper, E. de, Verfahren zur Darstellung von Zinnoxiden und Zinnsalzen auf elektrolytischem Wege 323 *P.*
- Tammann, G., Ueber die Schicksale des Schwefels beim Keimen der Erbsen 261 *R.*
- Tanret, Ueber einige Bestandtheile der Rinde bitterer Orangen 255 *R.*
- Tappeiner, H., Zur Kenntniss der Hippursäurebildung 566 *R.*
- Teed, F. L., Ueber die Zersetzung von Chlorammoniumlösung durch kohlensauren Kalk 163 *R.*
- Terreil, Mittheilungen über das Operment des Handels und über die Enthaarung der Haut 433 *R.*
- Thierfelder, H., Ueber die Glykuronsäure 3148*b*; Das Verhalten tertiärer Alkohole im Organismus 311 *R.*; Ueber die Bildung von Glykuronsäure beim Hungerthier 762 *R.*
- Thierry, M. de, Ueber einen neuen Apparat zur Bestimmung des Wasserstoffsperoxyds 266 *R.*
- Thilo, E., Methode zur Bestimmung geringer Silbermengen in Schwefelkiesabbränden, bezw. deren Rohkiese 713 *R.*
- Thörner, W., Experimentaluntersuchung über das Petroleum als Leuchtmaterial 467 *R.*
- Thompson, C. J. S., Ueber die Curcumawurzel und ihre färbende Substanz 839 *R.*
- Thoms, H., Ueber den Bitterstoff der Kalmuswurzel 556 *R.*
- Thomson, J., Ueber den vermeintlichen Einfluss der mehrfachen Bindungen auf die Molekularrefraction der Kohlenwasserstoffe 2837*b*; Die Constitution des Benzols 2944*b*; Thermochemische Untersuchungen. IV. Band. Organische Verbindungen 77 *R.*; Ueber die Verbrennungswärme des Benzols 478 *R.*

- Thomsen, Th., Untersuchungen über Gleichgewichtsverhältnisse in wässrigen Lösungen: II. Ueber die Existenz der sauren Salze und der Doppelsalze in wässriger Lösung 591 R.
- Thomson, R., Ueber die Bestimmung von Thonerde und Eisenoxyd in mineralischen Phosphaten und Düngern 413 R.
- Thormann, F., Neuerung an Apparaten zur Erwärmung gegohrener Flüssigkeiten mit ringcylindrischem Wasserbade 193 P.
- Tichomiroff, A., Chem. Studien über die Einwirkung d. Insecteneier 315 R.
- Tiemann, F., Ueber Glucosamin 49 a; Spezifisches Drehungsvermögen und Krystallform des bromwasserstoffsauren Glucosamins 155 a; Ueber einige Reductionsproducte aromatischer Aldehyde 354 a; Weitere Beobachtungen über Amidoxime und Azoxime 1475 a; Ueber Thiocumarin und einige Umwandlungsproducte desselben 1661 a; Ueber eine neue Bildungsweise der Amidoxime 1688 a.
- , und Haarmann, R., Ueber Isozuckersäure 1257 a.
- , s. a. Reissert, A.
- Tilden, W. A., Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Lösungswärme von Salzen in Wasser 5 R.; Ueber die Natur der Lösung 644 R.
- Timiriaseff, C., Das Chlorophyll und die Reduction der Kohlensäure durch die Pflanzen 355 R.
- Tölle, E., s. a. Elbs, K.
- Tollens, B., Ueber das Formaldehyd 2133 b; Untersuchung von Melitose oder Raffinose aus Melasse, Baumwollensamen und Eucalyptusmanna I. 299 R.; Untersuchung von Melitose oder Raffinose aus Melasse, Baumwollensamen und Eucalyptusmanna III. Melitose aus Eucalyptusmanna 299 R.
- , s. a. Block, J.
- , s. a. Creydt, R.
- , s. a. Rischbiet, P.
- Tollens, B., s. a. Wehmer, C.
- Tomlinson, Ch., Notiz über die Uebersättigung der Salzlösungen 330 R.
- Tommasi, D., Bildungswärmen der sauren Wasserstoff-Verbindungen 591 R.
- Tortelli, M., Synthese der Metachinolinbenzencarbonsäure 548 R.
- Tóth, J., Bestimmung des Phenols in roher Carbonsäure 320 R.
- Trachsel, E. F., Reinigen von Strontiumhydroxyd 421 P.
- , E. F., Verfahren zum Reinigen von krystallisirtem Strontiumhydroxyd 633 P.
- Trainer, E., s. Claus, A.
- Trampedach, A., s. Seyberlich, A.
- Traube, J., Ueber die innere Reibungscontante und die spezifische Zähigkeit organischer Flüssigkeiten und ihrer wässrigen Lösungen 871 a; Methode zur Bestimmung des Fusölöls 892 a; Ueber die Grössen der Maximaltropfen der gewöhnlichen Alkohole und Fettsäuren und ihrer wässrigen Lösungen 1673 a; Bemerkungen über die Abhängigkeit der Tropfengrössen von äusseren Einflüssen 1679 a.
- , s. Bodländer, G.
- Traube, M., Ueber die Constitution des Wasserstoffhyperoxyds 1111 a; Ueber Sauerstoffmolekülverbindungen 1115 a; Ueber den Wechsel der Valenz und über Verbindungen von Molekülen mit Atomen 1117 a.
- Trey, H., Ueber den Einfluss einiger Neutralsalze auf die Katalyse des Methylacetats durch Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure 819 R.
- Triebel, A., s. Gladstone, J.
- Trobach, K., Extrahiren von Zucker 474 P.; Verfahren und Apparat zur Entwässerung von Rübenschnitzeln, Rübenpresslingen, Rübenreibseln und anderen zuckerhaltigen Rohmaterialien durch Alkoholdampf oder Methylalkoholdampf 863 P.

- Trobach, K., s. Kirneisel, L.
Troost, L. und Ouyard, L., Ueber einige phosphorsaure Doppelsalze aus Kalium und Thorium resp. Zirkonium 659 R.
Tschacher, O., Ueber die Condensation des Nitrobenzaldehydes mit Kohlenwasserstoffen 2463 b.
Tschebotarew, A. und Saytzeu, A., Ueber die Einwirkung von Aethyljodid und Zink auf Butyron (Synthese des Aethylpropylcarbinols) 59 R.
Tschelzoff, M., Wirkung der Cascara Sagrada und auf die Absonderung der verdauenden Säfte 175 R.; Bildungswärme der Pikrate 525 R.; Ueber den Einfluss der bitteren Mittel (Amara) auf die Verdauung und Assimilation der Eiweisskörper 847 R.
Tschistowitsch, N., Ueber die Wirkung des Thallins auf den thierischen Organismus 579 R.
Tumpling, A. v., Verfahren und Einrichtung, Knochenmehl zu fermentiren 153 P.
Turner, T., Der Einfluss des Siliciums auf die Eigenschaften des Gusseisens 333 R.; II. Theil 431 R.; Der Einfluss des Umschmelzens auf die Eigenschaften des Gusseisens. Bemerkungen zu Herrn W. Fairbairn's zu seinem 1853 angestellten Versuchen 872 R.
—, s. Jordan, A.
Twynam, T., Chlor und Salzsäure 419 P.
- U.
- Ubertin, J., Flüssigkeit zum Auslaugen von Rohstoffen für die Papierfabrikation 723 P.
Uhl, C. & Co., Verfahren zur Fällung von Zuckerkalk dch. Ammoniak 474 P.
Umbach, C., Ueber den Einfluss des Antipyrins auf die Stickstoffausscheidung 778 R.
- Urech, F., Zur Grundformel der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. Ergänzung einer Berichtigung 1700 a.
Ustinow, D., Untersuchung der β -Dimethylacrylsäure, die aus der bei der Oxydation des Allyldimethylcarbinols entstehenden β -Dimethyläthylmilchsäure erhalten wird 57 R.
—, und Saytzeu, A., Ueber die Einwirkung von Propyljodid und Zink auf Butyron (Bildung des Dipropylcarbinols) 61 R.
- V.
- Valour, F., s. La Coste, W.
Vallin, K., Ueber die Toluol-*m*-Sulfosäure und ihre Salze 2952 b.
Varenne, E., Untersuchungen über das Gerinnen des Eiweisses 356 R.
Vaughan, V. C., Ein Ptomain aus giftigem Käse 568 R.
Veley, V. H., Einige Schwefelverbindungen des Baryums 383 R.
Venator, W., Ueber die Einwirkung des Aetznatrons auf Metalle und Legirungen, insbesondere auf Eisen und Stahl 282 R.
Venturini, V., Vergleichendes Studium der verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Morphius in Opium 882 R.
Verein chemischer Fabriken, Verfahren zur Entzinnung von Weisblechabfällen mittelst wasserfreien Salzsäuregases 632 R.
Verneuil, A., Wirkung der Halogene auf die Selenocyanate der Alkalien 674 R.; Ueber die Darstellung von violett fluorescirendem Schwefelkalium 739 R.
Vessier, H., und Wilboux, A., Bleichverfahren für Papierstoff und Textilfasern 226 P.
Vesterberg, A., Ueber Pimarsäuren 2167 b.
Vielle, s. Berthelot.
Vignal, Bestimmung des Chroms 266 R.

- Vignal, R., Bestimmung des Chroms und Analyse des Chromstahles 365 R.
- Vincent, C., Ueber die normalen Propylamine 680 R.; Reactionen der wässrigen Lösung des Propylamins 882 R.
- , u. Chappuis, J., Einwirkung der Alkylchloride auf Ammoniak und methylierte Ammoniake 207 R.; Ueber die kritischen Temperaturen und Drucke einiger Dämpfe 733 R.
- Virchow, C., Mittheilung zur Frage über die Unterscheidung von Natur- und Kunstbutter 854 R.
- , R., Beiträge zur Kenntniss der giftigen Miesmuscheln 586 R.
- Virneisel, L. u. Ferd., Trobach, K. und Cords, A., Verfahren zur Herstellung von Kartoffelpresslingen zur Dextrosefabrikation 126 R.
- Vivien, A., s. Nuges, A.
- Vogel, M. B., Verfahren, mit Gerbstoff imprägnirte oder bedruckte vegetabilische Fasern, Gespinnte oder Gewebe mit Antimon zu beizen 805 P.
- Vogt, A., Gewinnung von Schwefel und kaustischer Magnesia aus Schwefelwasserstoff und Magnesiumsulfat oder anderen Salzen, welche Magnesiumsulfat enthalten 469 P.; Ofen zur Verarbeitung von Chlormagnesium auf Salzsäure oder Chlor und auf Magnesia P.
- , und Figgo, A., Verfahren und Apparate zur Darstellung von Alkalisulfaten 189 P.
- Voigt, K., Ueber die Einwirkung von primären aromatischen Aminen auf Benzoin 595 R.
- Volpert, F., Ein Beitrag zur Kenntniss der Glucosäuren 2621 b.
- Vortmann, G., Zur directen Bestimmung des Chlors neben Brom 628 R.; Ueber die Anwendung des Natriumthiosulfats an Stelle des Schwefelwasserstoffgases im Gange der qualitativen chemischen Analyse 796 R.; Eine neue Reaction zur Nachweisung geringer Mengen Blausäure 797 R.
- W.**
- Wackenroder, B., Verfahren zur Darstellung von Calciumsaccharat, Magnesia, Thonerde und Ammoniak aus Baryumsaccharat mittelst der betreffenden Sulfate 519 P.; Neuerung an dem durch Patent No. 28062 geschütztes Verfahren zur Darstellung von Strontium- oder Baryumchlorid u. s. w. 633 P.
- Waddel, J., Untersuchung einiger ätherischen Oele 556 R.
- Wächter, H., Zusatz von Glycerin beim Bleichen mit Chlorkalk- und Sodalösung 723 P.
- , P., Apparat zur Herstellung von Ammoniumcarbonat mittelst Carbonaten 224 P.
- Wagener, H. und Müller, A., Behandlung städtischer Abfallwässer 421 P.; Apparate zur Gewinnung der Fett- und Faserstoffe, sowie des fertig gebildeten Ammoniaks aus Spüljauche, Canalisations- und ähnlichen Abwässern 861 P.
- Wagner, J., Ueber Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe. (Vorläufige Mittheilung. 1157 a.
- , L. v., u. Gillitzer, A., Stärke 89 P.
- , R., Ueber die Verbindungen der Schwermetallfluoride mit den Fluoriden des Ammoniums, Kaliums und Natriums 896 a.
- Walder, F., Zur Kenntniss der Benzylderivate des Hydroxylamins 1626 a; II. 3287 b.
- Walker, C., s. Noyes, W.
- Wallach, O., Beiträge zur Kenntniss der Azo- und Diazoverbindungen 696 R.; Ueber das Verhalten einiger Diazo- und Diazoamidverbindungen 752 R.; Ueber einen Weg zur leichten Gewinnung organischer Fluorverbindungen 753 R.
- , R., Zur Kenntniss der Kohlehydrate 700 R.
- Walter, J., Einführung von Amid mittels Natriumamid. Zur Verwendung

- des Phosphorsäureanhydrids. Ueber ein Vorkommen des Acridins 598 R.
- Wanklyn, J., s. Fox, W.
- Warburg, E., und Ihmori, T., Ueber das Gewicht und die Ursache der Wasserhaut bei Glas und anderen Körpern 279 R.
- Warnöcke, H., Ueber Wrightin 60a.
- Warrington, A., s. Meyer, V.
- Wassermann & Jäger, Verfahren zur Darstellung von Zinnoxid 223 P.
- Watt, A., Eine elektrische Centrifugalmaschine für Laboratorien 11 R.
- Watts, F., Ueber das ätherische Oel der Lindenblätter (*Citrus Limetta*) 346 R.; Ueber die Gährung der Citronensäure 393 R.; Curcuma als Indicator für Citronensäure 414 R.; Ueber das ätherische Oel von *Citrus Limetta* 436 R.
- Weber, R., Ueber Verbindungen von seleniger und arseniger Säure mit Schwefelsäureanhydrit, sowie über dessen Isolirung 3185b.
- , s. Matthes.
- Webster, J., Verfahren zur Herstellung eines Flussmittels für metallurgische Zwecke 858 P.
- Weddige, A., Ueber polymeres Trichloracetonitril 67 R.
- Wehmer, C., und Tollens, B., Ueber die Bildung von Lävulinsäure aus verschiedenen Stoffen und ihre Benutzung zur Erkennung von Kohlenhydraten 707a.
- Weidel, H., und Gläser, G., Zur Kenntniss einiger Dichinolyverbindungen 756 R.
- , und Herzig, J., Zur Kenntniss der Isocinchomeronsäure 144 R.
- , und Strache, H., Zur Constitution des α -Dichinolins 755 R.
- Weil, F., Volumetrische Bestimmung des Schwefels in den durch Salz- oder Schwefelsäure zerlegbaren Sulfiden 709 R.
- , H., Zur Kenntniss des Diacetonamins 300 R.; Berichtigung 706 R.
- Weil, Th., u. Meyer, A., Ueber die Bestimmung der Nitrato im Harn 359 R.
- Weiske, H., Zur quantitativen Trennung d. Eiweisses von Peptonen 855 R.
- , Schulze, B. und Floehsig, E., Kommt der Cellulose eiweiss sparende Wirkung bei der Ernährung der Herbivoren zu? 378 R.
- Weiss, G., Zur Jodanalyse 367 R.
- , L., Synthese der Isocinchomeronsäure 1305a.
- , s. Hantzsch, A.
- Weith, W., s. Merz, V.
- Weller, A., Ueber den Nachweis des Broms in den bromwasserstoffsäuren Salzen einiger Alkaloide, sowie über eine Farbenreaction des Chinins und Chinidins 367 R.
- Weltz, C., Molybdänlanz. Sein Vorkommen in Norwegen und seine Anwendbarkeit 163 R.
- Wendo, H., Ueber eine Carbonsäure des Kreosols 2324b.
- Wendland, M. v., Verfahren zur Herstellung von Patronenhülsen bezw. eines Sprengstoffes aus Schiessbaumwolle 721 P.
- Wense, W., Ueber einige Verbindungen des Guanidins mit Diketonen 761a.
- Wenz, J., Ueber das Verhalten der Eiweissstoffe bei der Darmverdauung 576 R.
- Wenzlik, C., s. Claus, A.
- Werner, E. A., Erkennung und Bestimmung von Thallium in Gegenwart von Blei 220 R.; Ueber die Substitution durch Brom in der aromatischen Reihe 866 R.
- , s. Gal, H.
- Werther, M., Einige Beobachtungen über die Absouderung der Salze im Speichel 620 R.
- Westmann, G. W., Reduction von Zink- und Eisenerzen 151 P.
- Weyl, Th., Ueber die Beziehungen des Cholesterins zu den Terpenen und Kampherarten 618 R.

- Weyl, Th., u. Citron, Ueb. die Nitrate des Thier- u. Pflanzenkörpers 410 R.
—, s. Frenzel, J.
- Wiborgh, J., Neue colorimetrische Schwefelprobe für Eisen 364 R.
- Wichelhaus, H., Ueb. die Basen des Methylvioletts u. des Fuchsins 107 a.
- Widman, O., Ueber die Propylgruppe des Thymols 245 a; Ueber die Propylgruppe in den Cumin- und Cymolreihen 251 a; Ueber Orthoderivate der Cumenylacrylsäure und daraus erhaltene Chinolinderivate 255 a; Ueber die Oxydationsproducte der Orthonitrocumenylacrylsäure und daraus erhaltene Verbindungen 269 a; Neue Umlagerungen innerhalb der Propylgruppe 273 a; Ueber die Metanitrocumenylacrylsäure und ihre Derivate 413 a; Ueber die Constitution des Glycolurils 2477 b; Neue Beiträge zur Kenntniss der Umlagerungen innerhalb der Propylgruppe der Cuminreihe 2769 b; Bemerkungen zu einer Abhandlung von M. Fileti. »Ueber die Umlagerung von Cuminderivaten in Cymolderivate und vice versa« 2781 b.
- , und Bladin, J. A., Ueber die Oxydation des Cymols und das sogenannte Nitrocymol 583 a.
- Wigg, C., Soda 886 P.
- Wiggin, H. H. A. und W. W., und Johnstone, A. S., Herstellung von Nickel und Kobalt 885 P.
- Wikart, A., Apparat zum Conserviren von Fleisch u. s. w. mittelst antiseptischer Flüssigkeiten bezw. Dämpfe 156 P.
- Wilboux, A., s. Vessier, H.
- Wilbuszewitz, V., Untersuchungen d. Gerbsäuren der Cortex adstringens Brasiliens und Siliqua Bablah 349 R.
- Wiley, H. W., Analyse von Kumys 713 R.; Ueber die Bestimmung von Essigsäure in Flüssigkeiten, welche organische Materie enthalten, durch Destillation 798 R.
- Will, W., Notiz über einen Bestandtheil der Wurzel von *Paeonia Moutan* 1776 a.
- , und Beck, P., Zur Kenntniss des Umbelliferons 1777 a.
- , s. a. Freund, M.
- , s. a. Reimer, C.
- Willetts, J., Herstellung von Glasgefässen 479 P.
- Willgerodt, C., Ueber das Tetrachlorthiophentetrachlorid (Octochlor-tetramethylensulfid) C_4Cl_8S 138 R.; Ueber einige aromatische Jodidchloride 139 R.; Zur Kenntniss thiophenhaltigen Benzols 349 R.; Beiträge zur Kenntniss der qualitativen Bestimmung der Halogen-, Cyan-, Ferrocyan-, Ferricyan- und Rhodanverbindungen nach der Field'schen Methode 465 R.; Zur Kenntniss der Halogenüberträger 671 R.
- , und Ferko, M., Darstellung der Mononitroanisole und Mononitrophenetole nach der Methode von Kolbe 139 R.
- , und Mohr, P., Ueber *o-p*-Dinitrobenzolsulfosäure und ihre Derivate 598 R.
- Williams, G., Ueber die Quelle des im Zinkstaub eingeschlossenen Wasserstoffs 6 R.; Ueber die Einwirkung des Zinkstaubes auf Zinkhydrat 7 R.
- , H., s. Kayser, A.
- , S. de la. und Bennet, J. A. B., Schachtofen 152 P.
- Wilm, Th., Ueber Alkaliplatineyanüre 950 a; Ueber Haloidadditionsproducte von Kaliumplatineyanür 959 a.
- Wilsing, H., Ueber die Mengen der vom Wiederkäuer in den Entleerungen ausgeschiedenen flüchtigen Säuren 459 R.
- Wilson, J., Zersetzen von Chlormagnesiumlauge 800 P.
- , W. V., Amylacetat 888 P.
- Wing, J., s. Jackson, C.
- Winkler, C., Germanium, Ge, ein neues, nicht-metallisches Element [69]

- 210a: Mittheilungen über das Germanium 652 R.
- Winter, H., s. Herzfeld, A.
- Wislicenus, W., Ueber Oxallessigester 3225b: Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Lactone 439 R.
- Witt, O. N., Zur Kenntniss der isomeren α -Naphthylaminsulfosäuren 55a, 578a: Ueber die Eurhodine, eine neue Klasse von Farbstoffen 441a; Ueber die Eurhodine 914a; Ueber eine Filtrirvorrichtung 918a; Zur Constitution der Naphthionsäure und des Congoroths 1719a; Ueber Dinitronaphthylamin 2032b: Ueber die Eurhodine und Laurent's Naphthase 2791b; Ueber die Wechselwirkung zwischen Acetessigester und aromatischen Diaminen 2977b; Zur Constitution der Safranine 3121b; Berichtigung 3299b; Verfahren zur Darstellung von Salzsäure und Ammoniak aus dem Salmiak des Ammoniaksoclaprocesses mittelst Phosphorsäure 224 P.; Verfahren zur Trennung der im Handelsxyloidin enthaltenen Isomeren 276 P.; Ueber eine einfache Wasserluftpumpe 669 R.
- Witz, G., und Osmond, F., Die Eigenschaften der Oxycellulose, angewandt zur Bestimmung des Vanadiums 318 R.
- Wohl, A., Verbindungen des Hexamethylenamins mit Alkyljodiden 1840a; Derivate des Thioformaldehyds 2344b.
- Wolkenhaar, Ueber die Bestimmung des specifischen Gewichts von Butter und Talg bei 100° 370 R.
- Wolff, H., Ueber Phenylallyl-amidoxim 1507a.
- , J., Verfahren zur Darstellung von Zuckerkalklösung aus Melasse und Kalkhydrat 45 P.
- , M., Zur Desinfectionsfrage 146 R.; Ueber die Desinfection durch Temperaturerhöhung 502 R.; Die Localisation des Giftes in den Miesmuscheln 585 R.; Die Ausdehnung des Gebietes der giftigen Miesmuscheln und der sonstigen giftigen Seethiere in Wilhelmshaven 587 R.
- Wolpe, H., Untersuchungen über die Oxybuttersäure des diabetischen Harns 784 R.
- Wood, E. F. von, Eine Modification der Molybdätmethode zur Bestimmung des Phosphors im Stahl 40 R.
- Worm-Müller, Die Ausscheidung des Zuckers im Harn nach Genuss von Kohlehydraten bei Diabetes mellitus 218 R.; Ueber den Multiplikator bei der Robert'schen Methode 583 R.
- , und Schroeter, J. F., Betrachtungen über den Multiplikator bei der Robert'schen Methode 584 R.
- Wroblewsky, E., Erwiderung auf O. Jacobsen's Notiz »Zur Geschichte der Orthoxyloidine« 235a.
- Wroblewski, S., Ueber die Dichte der verflüssigten atmosphärischen Luft und ihrer Bestandtheile und über die Atomvolumina des Stickstoffs und Sauerstoffs 382 R.; Ueber die Darstellung des Zusammenhanges zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustande der Materie durch die Isopyknen 728 R.
- Wülfing, A., Zur Trennung der Toluidine 2132b: Untersuchung zweier Glimmer aus den Gneissen des Rheinwaldhorn-Massivs, Graubünden 2433b.
- Wüstenberg, W., Verfahren, den durch Ausschleudern gewonnenen Rahm zum Zweck der Herstellung haltbarer Butter durch Evacuirung von Luft zu befreien 864 P.
- Wunderlich, A., Ueber Carbinamidyamide 448a; Configuration organischer Moleküle 592 R.
- Wurster, C., Ueber einige empfindliche Reagentien zum Nachweise minimaler Mengen activen Sauerstoffs 3195b; Die Griess'sche Reac-

- tion auf salpetrige Säure bei Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd 3206*b*; Die Activirung des Sauerstoffs, der Atmosphäre und deren Zusammenhang mit den elektrischen Erscheinungen der Luft und mit der Entstehung der Gewitter 3208*b*; Die Activirung des Sauerstoffs im Papierblatte 3217*b*.
- Wurtz und Henninger, Einwirkung von Chloroxycarbonsäureäther auf Kaliumcyanat 206 *R*.
- Wynno, P., s. Japp, F.
- Wyrouboff, G., Ueber das traubensaure Natron und die Ursachen, welche die Spaltung gewisser traubensaurer Salze bestimmen 210 *R*; Ueber die Spaltung des traubensauren Natriumammoniums und Natriumkaliums 300 *R*.
- Y.**
- Yardley, H. B., Note über Warington's Modification von Kjeldahl's Process zur Bestimmung von Stickstoff 41 *R*.
- Young, A. V. E., Thermochemische Analyse der Reaction zwischen Alaun und Kaliumhydroxyd 427 *R*.
- , J., Cyanverbindungen 273 *P*.
- , S., s. a. Ramsay, W.
- Z.**
- Zaleski, St., Ein Beitrag zur Frage der Ausscheidung des Kohlenoxyds aus dem Thierkörper 503 *R*; Zur Pathologie der Zuckerharnruhr (Diabetes mellitus) und zur Eisenfrage 786 *R*.
- Zatzek, E., s. Hönig, M.
- Zega, A., und Buch, K., Ueber die Einwirkung von Anilin auf Orcin 488 *R*.
- , s. Hatschek, A.
- Zehnder, L., Eine neue Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichtes leicht löslicher Substanzen 730 *R*.
- Zeisel, S., Ueber ein Verfahren zum quantitativen Nachweis von Methoxyl 143 *R*; Ueber die Einwirkung von Chlor auf Crotonaldehyd 749 *R*; Zum quantitativen Nachweise von Methoxyl 798 *R*.
- Zeisel, S., s. Lieben, A.
- Zernikow, Verfahren zur Herstellung von Kunstkalkstein und Kunstsandstein unter Anwendung von Aetzkalk und Löschen desselben bei gehinderter Ausdehnung 225 *P*.
- Ziegenhorn, O., Versuche über Abschwächung pathogener Schimmelpilze 878 *R*.
- Ziegler, E., Verfahren zur Darstellung eines Farbstoffes und eines Gerbmittels aus Catechu 804 *P*.
- , G. A., Prüfung auf Flüchtigkeit mittelst des Leidenfrost'schen Tropfens 176 *R*; Ueber Darstellung der Phosphorsäure aus Phosphor 163 *R*; Tabelle zum qualitativen Nachweis der wichtigeren organischen Säuren 182 *R*.
- Zimmermann, C., Untersuchungen über das Uran 384 *R*; Ueber die Atomgewichte des Kobalts und des Nickels 385 *R*.
- , E. G., Schmelztiegel und Giesspfannen 322 *P*.
- , J., s. Dennstedt, M.
- Zincke, Th., Untersuchungen über β -Naphthochinon I. 2493*b*.
- , und Lawson, A. Th., Untersuchungen über Orthoamidoazoverbindungen und Hydrazinidoverbindungen I. 1452*a*.
- , und Rathgen, F., Ueber Benzol- und Toluolazonaphthole und die isomeren Hydrazinverbindungen 2482*b*.
- Zinoffsky, O., Ueber die Grösse des Hämoglobinmoleküls 495 *R*.
- Zodlbauer, M., Die Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten nach der Kjeldahl'schen Methode 466 *R*.
- Zuntz, N., Ueber den Nährwerth der sogenannten Fleischpeptone 508 *R*.
- , und Geppert, J., Ueber die Natur der normalen Athemreize und den Ort ihrer Wirkung 793 *R*.

Sachregister.

A.

- Abdampfturm mit beweglichen, beliebig verstellbaren Rieselflächen *R. Schneider* 187 P.
- Abiötinsäure, Isolierung *P. Perrenoud* 22 R.
- Abwässer, Reinigung dch. Phosphorschlacke *M. Nahsen* 274 R.
- Acetamid, Verbdg. mit Metallchloriden *G. André* 97 R.
- Acetamidbenzoësäure, Entst., *Eig. H. Schiff* 295 R.
- Acetamidobenzoldiazopiperidin, *Eig.*, Ueberf. in *m*-Fluoranilin *O. Wallach* 753 R.
- p*-Acetamidomalachitgrün, Entsteh., *Eig. A. Kaesurm* 747a.
- p*-Acetamidotoluol-*o*-azodiäthylanilin, Entst., *Eig. O. Wallach* 697 R.
- Acetanilid, Ueberf. in Acetylchloranilid *G. Bender* 2272b; Ueberf. in Aethylanilin dch. Natriumalkoholat *H. Baubigny* 680 R.
- Acetbernsteinsäure, Cyanhydrin, Uebf. in β - γ -Dicarboxy- γ -valerolacton *C. Rach* 683 R.
- Acetylchloranilid, Entst. aus Acetanilid, *Eig.*, Anal., Einw. auf Amine, Acetessigäther *G. Bender* 2272b.
- Acetessigäther, Kupferverbindung, Ueberf. in Diacetylaceton-dicarbon-säureesterdehydrid *M. Conrad* u. *M. Guthzeit* 19a; Condens. mit Phenylharnstoff, Thioharnstoff, Guanidin *R. Behrend* 219a; Uebf. in Diacetyl-
- adipinsäure dch. Aethylenbromid *W. Perkin* (jun.) u. *M. Obrembsky* 2045b; Einw. auf *o*-Toluyldiamin *O. Witt* 2977b; Ueberf. in Hydroparvolindicarbonsäureäther dch. Propylaldehyd, in Hydro-*i*-propyllutidindicarbon-säureäther dch. *i*-Butylaldehyd, in Hydro-*i*-butyllutidindicarbon-säure-äther dch. Valeraldehyd *F. Engelmann* 16 R.; Uebf. in Benzyliden-dihydrocollidindicarbon-säure durch Zimmtaldehyd *W. Epstein* 18 R.; Uebf. in substituirte Chinolinderiv. dch. Imidchloride *F. Just* 45 P.; Nichtentst. aus Chloraceton dch. Cyan-kalium *S. James* 101 R.; Einw. auf substituirte Harnstoffe *R. Behrend* 395 R.; Einw. von Alkoholen *A. Isbert* 684 R.; Condens. mit Thioharnstoff *R. List* 825 R.; Condensationen *L. Knorr* 827 R.
- Acetessigsäure, Bildung im Organismus *H. Wolpe* 784 R.; Anilid (Ueberf. in γ -Methylcarbostyryl) *L. Knorr* 827 R.
- α -Acetnaphtalid, Nitrirung, Uebf. in *o*-Nitro- α -acetnaphtalid *E. Lellmann* u. *A. Remy* 796a.
- Acetoäthylthiennon, Entst. aus Aethylthiophenon, Phenylhydrazid *E. Schleicher* 660a.
- Acetobutylalkohol, Entst. aus Trimethylenbromid dch. Acetessigäther *W. Perkin* (jun.) 2558b.
- Aceton, Nachweis namentlich in pathologischen Fällen *P. Chautard* 185 R.;

- physiologische Wirkung *P. Albertoni* u. *G. Pisenti* 462 R.; Einw. der Hitze *P. Barbier* u. *L. Roux* 682 R.
- Acetonaphtostyryl, Entst. aus Amido- α -naphtoësäure, Eig., Anal., Ueberf. in Dibromacetonaphtostyryl *A. Ekstrand* 1137 a.
- Acetondicarbonsäure, Ueberf. in Dioxyphenyllessigdicarbonsäureäther, Orcin *H. Cornelius* u. *H. v. Pechmann* 1446 a; Uebf. in Di- i -nitrosoaceton *H. v. Pechmann* u. *K. Wehsarg* 2465 b; Einw. von Trimethylenbromid *W. Perkin* (jun.) 2560 b.
- Acetonhydrazinbenzoësäure, Entst., Eig., Aether *A. Roder* 830 R.
- Aceton- β -naphthylhydrazin, Entst. Eig. *A. Schlieper* 831 R.
- Acetonphenylhydrazin, Uebf. in Methylketol *E. Fischer* 1564 a; 829 R.
- Acetonurie *R. v. Jaksch* 781 R.
- Acetonylaceton, Ueberf. in o -Dimethylpyrrylphenol, m -Dimethylpyrrylbenzoësäure *C. Paal* u. *C. Schneider* 558 a; Uebf. in N -Aethylen- α -tetramethyldipyrrol, Diphenylen- α -tetramethyldipyrrol *dis.* 3156 b.
- Acetophenon, Uebf. in Triphenylpyridin dehyd. Ammoniak *C. Engler* u. *P. Riehm* 40 a; Uebf. in Phenyläthylamin *J. Tafel* 1929 b; physiologische Wirkung *A. Mairet* u. *Combemale* 69 R.; physiologische und therapeutische Wirkung *dis.* 149 R.; hypnotisches Mittel *S. Simonsin* 219 R.; Einw. von Chlor im Sonnenlicht *H. Gautier* 487 R.; Einw. der Hitze *P. Barbier* u. *L. Roux* 682 R.
- Acetophenonacetessigsäureester, Uebf. in N -Aethylen- α -dimethyldiphenyldipyrrol- β -dicarbonsäureester, N -Essigsäure- α -methylphenylpyrrol- β -carbonsäureester, N - m -Phenylen- α -dimethyldipyrrol- β -dicarbonsäureester, Diphenylen- α -Dimethyldipyrroldicarbonsäureester *C. Paal* u. *C. Schneider* 3158 b; Uebf. in N - m -Benzoësäure- α -methylphenylpyrrol- β -carbonsäure, N -Azobenzol- α -methylphenylpyrrol- β -carbonsäure *C. Paal* u. *C. Schneider* 3162 b.
- Acetophenon- o -carbonsäureanilid, Entst. aus Phtalylessigsäure dehyd. Anilin *E. Mertens* 2372 b.
- Acetophenoncyanhydrin, Uebf. in α -Phenyl- α -anilidpropionitril *O. Jacoby* 1514 a.
- Acetophenonphenylhydrazin, Entsteh. aus Acetophenonacetoxim *F. Just* 1206 a.
- Acetophenonsulfosäure, Entsteh. aus Acetophenon, Eig., Salz: Phenylhydrazinderiv. *K. Krekeler* 2625 b.
- Acetopropylalkohol, Entsteh. aus Bromäthylacetessigäther, Eig., Anal., Uebf. in γ -Pentylenglycol *W. Perkin* (jun.) u. *P. Freer* 2566 b.
- Acetothiënon, Darst., Uebf. in Thiophenalddehyd *A. Biedermann* 636 a; Entst. aus Aethylthiophen *E. Schleicher* 671 a; Uebf. in Bromacetothiënon, Dibromacetothiënon, Zimmtsäurethiënylketon *H. Brunswig* 2891 b.
- Acetothiënonanilid, Entst., Eig., Anal., Nitrosoderiv., Rhodanid *ders.* 2892 b.
- Acet- m -phenylendiamin, Uebf. in Amidobenzol- m -azodimethylanilin *O. Wallach* 697 R.
- Acet- p -toluidindiazobromid, Entst., Eig. *ders.* 752 R.
- Acet- p -toluidin- o -diazodiäthylamid, Entst., Eig. *ders.* 753 R.
- Acet- p -toluidin- o -diazopiperidin, Entst., Eig. *ders.* 753 R.
- Acet- p -toluidindiazonitroäthan, Entst., Eig. *ders.* 753 R.
- o -Acet- m -toluylendiamin, Entst., Eig., Uebf. in o -Amidotoluol- p -azodimethylanilin *O. Wallach* 697 R.
- p -Acet- m -toluylendiamin, Entst. aus p -Amido- o -nitrotoluol *ders.* 696 R.
- C -Acetyl- C -äthylpyrrol, Entst.

- aus Aethylpyrrol, Eig., Anal., Einw. von Benzaldehyd *M. Dennstedt u. J. Zimmermann* 2193b.
- Acetyl-*o*-amidohemipinsäure, Entst. aus *o*-Acetylopiansäure, Eig. *C. Liebermann* 2921b.
- Acetylanilinbenzoïn, Entst., Eig. *K. Voigt* 595 R.
- Acetylazimidotoluol, Entst. aus Acetyl-*o*-toluylendiamin, Eig. Anal. *P. Boessneck* 1758a.
- Acetylchlorhydrochinon, Entst., Eig. *P. de Chermont u. P. Chautard* 396 R.
- Acetylchlorid, Uebf. in Dehydracetsäure *M. Dennstedt u. J. Zimmermann* 75a.
- Acetylholsäure, Entst., Eig., Anal. *F. Mylius* 2003b.
- Acetyldiäthylthiënon, Entsteh., Eig., Anal. *F. Muhlert* 635a.
- Acetyldinitroamidophenol, Entsteh., Eig. *H. Schiff* 849a.
- Acetylenharnstoff, Ident. mit Glycoluril *O. Widman* 2479b.
- Acetylentetrachlorid, Entst. aus Aethylenchlorid *A. Colson u. H. Gautier* 396 R.
- β -Acetylglutarsäure, Entst. aus α -Carboxy- β -acetylglutarsäure, Eig., Anal. *M. Conrad u. M. Guthzeit* 44a.
- Acetylhomopyrrol, Entst., Eig., Anal. *G. Ciamician u. P. Silber* 1410a.
- Acetylävulinsäure, Entst., Eig. *J. Bredt* 834 R.
- Acetylmethylisatin, Entst., Amid., Phenylhydrazid *Panaotovic* 67 R.
- Acetylnitroopiansäure, Entsteh., Eig., Anal. *C. Liebermann u. S. Kleemann* 2288b.
- Acetylopiansäure, Entst., Eig., Anal. *dies.* 2287b.
- C*-Acetylpyrrol, Uebf. in Pyrrolmethylpinakon, Pyrrylmethylalkohol *M. Dennstedt u. J. Zimmermann* 2204b.
- Acetyltetramethylen, Entst. aus Tetramethylen-carbonsäure, Eig., *H. Colman u. W. Perkin (jun.)* 3114b.
- Acetyltetramethylen-carbonsäure *W. Perkin (jun.)* 2557b.
- Acetyltrimethylen-carbonsäure-äther, Uebf. in ω -Bromäthylacetessigäther *ders. u. P. Freer* 2561b.
- Acidität, Nachweis bei schwachen Säuren dch. Poirrier'sches Blau *R. Engel* 180 R.
- Ackerbau, Anw. des schwefelsauren Eisenoxyduls *A. Griffiths u. O. Kellner* 256 R.
- Aconitin, krystallisirtes *C. Bender* 170 R.; Eig., Verh. *A. Jürgens* 351 R.
- Aconitsäure, Anilid *A. Michael* 1374a.
- Aconitum Napellus, Isolirung des Aconitins *A. Jürgens* 351 R.
- Acoretin, Entst. aus Acorin, Eig. *H. Thoms* 557 R.
- Acorin, Isolirung aus Kalmuswurzel, Eig. *ders.* 556 R.
- Acridin, Entst. *R. Möhlau* 2451b.
- Acroleïn, Einw. von Natriumdisulfit *T. Rosenthal* 392 R.
- o*-Acrylaldehydphenoxyessigsäure, Entsteh. aus *o*-Aldehydphenoxyessigsäure, Eig., Anal. *T. Elkan* 3048b.
- m*-Acrylaldehydphenoxyessigsäure, Entst., Eig., Anal. *ders.* 3048b.
- p*-Acrylaldehydphenoxyessigsäure, Entst., Eig., Anal. *ders.* 3049b.
- Acrylsäure, Uebf. β -Propionsulfosäure *T. Rosenthal* 392 R.
- Adenin, Isolirung, Eig., Salze *A. Kossel* 770 R.
- Adipinsäure, Zerfall dch. Hitze *Hanriot* 12 R.
- Apfelsäure, Calciumsalze *F. Iwig u. O. Hecht* 678 R.; optisches Verhalten *L. Bell* 678 R.; Salze *F. Schmidt* 678 R.
- Aethansulfonimid, Entsteh. aus

- β -Chloräthylsulfonchlorid, Eig. W. James 602 R.
- Aethenylanidophenylmercaptan, Entst. aus Thioacetanilid P. Jacobson 1071 a.
- Aethenyldiphenyldiamin, Einw. von Phosgen, Cyan M. Loeb 2340 b.
- Aethenylimidobenzanilid, Entsteh. aus Aethenyldiphenyldiamin dech. Phosgen, Eig., Anal. ders. 2342 b.
- Aethenyltoluylendiamin, Entst. aus *o*-Toluylendiamin dech. Acetessigäther O. Witt 2978 b.
- Aethenyltriamidotoluol, Entst. aus Dinitroacetoluid, Eig., Anal., Acetylderiv. S. Niementowski 779 a.
- Aetenyltrisulfid, Entst. aus Thiocessigsäure, Eig., Anal. J. Bongartz 2182 b.
- Aetherbildung dech. doppelte Umsetzung, Vorlesungsversuch G. Bertoni 822 R.
- Aethindiphtalidnitrür, Entst. aus Aethindiphtalid, Eig., Anal., Uebf. in Nitroäthindiphtalid S. Gabriel 837 a.
- Aethoxalbenzamsäure, Entsteh., Eig., Amin, Anilid H. Schiff 252 R.
- Aethoxalbenzamin, Entst., Eig. ders. 253 R.
- Aethoxalbenzamsäure, Eigensch., Amid, Anilid ders. 294 R.
- Aethoxyäthylacetessigäther, Entst., Eig. A. Isbert 686 R.
- Aethoxyäthylacetaton, Entst., Eig. ders. 686 R.
- p*-Aethoxybenzoësauresulfinid, Entst., Eig. J. Remsen u. A. Palmer 835 R.
- 1-Aethoxy-3-chlor-*i*-chinolin, Entst. aus Dichlor-*i*-chinolin, Eig., Anal., Uebf. in Oxychlor-*i*-chinolin S. Gabriel 2359 b.
- Aethoxycumarilsäure, Entst. aus Bromumbeliferonäthyläther, Eig., Anal., Uebf. in Aethoxyhydrocumarilsäure W. Will u. P. Beck 1785 a.
- Aethoxyhydrocumarilsäure, Entst., Eig., Anal. dies. 1785 a.
- Aethoxymalonbenzamsäure, Entst., Eig. H. Schiff 253 R.
- Aethoxymethenylamidophenol, Entst. aus Imidokohlensäureäther dech. Amidophenol, Eig., Anal., Uebf. in Oxymethenylamidophenol T. Sandmeyer 2655 b.
- Aethoxymethenyldianthranilsäure, Entst. aus Imidokohlensäureäther dech. Anthranilsäure ders. 2656 b.
- Aethoxymethenylphenyldiamin, Entst. aus Imidokohlensäureäther dech. *o*-Phenyldiamin, Eig., Anal., Uebf. in Oxymethenylphenyldiamin ders. 2653 b.
- Aethoxymethenyltoluylendiamin, Entst. aus Imidokohlensäureäther dech. *o*-Toluylendiamin, Eig., Anal., Uebf. in Oxymethenyltoluylendiamin ders. 2651 b.
- Aethoxymethylacetessigäther, Entst., Eig. A. Isbert 686 R.
- Aethoxymethylacetaton, Entsteh., Eig. ders. 686 R.
- p*-Aethoxytoluolsulfamid, Uebf. in Aethoxybenzoësauresulfinid J. Remsen u. A. Palmer 835 R.
- Aethylacetamid, Entst., Eig. A. Isbert 685 R.
- Aethylacetanilid, Entst. aus Diäthylanilin dech. Acetyl bromid W. Staedel 1948 b.
- Aethylacetessigäther, Einw. von Ammoniak, Phosphorpentachlorid A. Isbert 685 R.
- Aethyläther, Dichte, Ausdehnungscoefficient und Brechungsindex C. Oudemans (jun.) 2 R.: Zers. des Dampfes dech. den Inductionsfunkenstrom N. v. Klobukow 594 R.
- Aethylalkohol, Einw. von Aldehyd und Salzsäure A. Claus u. F. Trainer 3007 b.
- Aethylamin, Entst. aus Aethylidenphenylhydrazin J. Tafel 1926 b.: Pi-

- krat *A. Smolka* 144 R.; Zers. deh. Hitze *A. Müller* 337 R.
- Aethylamyldisulfid, Entst., Eig., Anal. *R. Otto* u. *A. Rössing* 3134b.
- Aethylanilin, Uebf. in *p*-Nitrosoäthylanilin *O. Fischer* u. *E. Hepp* 2993b.; Einw. von Bernsteinsäure *A. Piutti* 555 R.; Entst. aus Acetanilid deh. Natriumalkoholat *H. Baubigny* 680 R.
- Aethylbernsteinsäure, Entst. aus Natriummalonsäureäther deh. Chloressigäther und Bromäthyl, Uebf. in β -Aethylthiophen *A. Damsky* 3283b.
- Aethylcarbamincyanamid, Entst., Eig. Natriumderivat *A. Wunderlich* 449a.
- α -Aethylchinolin, Entst. aus Chinolinjodäthylat, Eig., Anal., Salze, Uebf. in Tetrahydro- α -äthylchinolin *L. Reher* 2996b.
- γ -Aethylchinolin, Entst. aus Chinolinjodäthylat, Eig., Anal., Salze, Uebf. in Tetrahydro- γ -äthylchinolin, Sulfosäure *ders.* 2999b.
- Aethylchlorquarternylsäure, Entsteh. aus Aethylacetessigäther, Eig., Salze, Aether *A. Isbert* 685 R.
- Aethylchrysoidin, Entstehg. aus Aethyl-*m*-phenylendiamin, Eigensch., *E. Nölting* u. *T. Stricker* 547a.
- Aethyl-*ps*-cumidin, Entst., Uebf. in Trimethyläthylamidobenzol, Eig., Salze, Acetylderivat *R. Ruttan* 2383b.
- Aethyl-*p*-dichlorbenzoësäure, Entst. *Istrati* 63 R.
- Aethyl-*p*-dichlorbenzol, Entst. aus *p*-Dichlorbenzol, Entst., Eig. *ders.* 63 R.
- Aethyldipropylcarbinol. Entst. aus Butyron deh. Aethyljodid u. Zink *A. Tscheboturew* u. *A. Saytzev* 59 R.
- Aethyldithiobiuret, Entst. aus Aethylthiocarbaminocyanamid, Eig. *A. Wunderlich* 452a.
- Aethylen, Einw. von Aluminiumbromid *G. Gustavson* 593 R.; Zers. deh. Hitze *D. Day* 670 R.
- Aethylenbromid, Uebf. in Triäthylensulfid, Diäthylendisulfid deh. Schwefelnatrium *W. Mansfeld* 696a; Einw. auf Acetessigäther *P. Perkin* (jun.) u. *P. Freer* 2561b; Einw. auf Aethylsulfid *O. Masson* 339 R.
- Aethylen-carbamid, Entstehg. aus Aethylendiamin, Eig. *E. Fischer* u. *H. Koch* 302 R.
- Aethylenchlorid, Uebf. in Acetylen-tetrachlorid *A. Colson* u. *H. Gautier* 396 R.
- Aethylendiamin, Einw. auf Phenanthrenchinon *A. Mason* 112a; Uebf. in Trimethylen-carbamid *E. Fischer* u. *H. Koch* 302 R.
- Aethylendibenzoyldi-*o*-carbon-säure, Einw. von Ammoniak *S. Gabriel* 840a.
- N*-Aethylen- α -dimethyldiphenyldipyrrol- β -dicarbonsäure Entst. aus Acetophenonacetessigester deh. Aethylendiamin, Eig., Anal., Aether *C. Paal* u. *C. Schneider* 3158b.
- Aethylendiurethan, Entst., Eig., *E. Fischer* u. *H. Koch* 302 R.
- Aethylenglycol, Salpetersäureäther Entst., Eig. *G. Bertoni* 98 R.
- Aethylenglycolsäure, Entst. aus Acrolein deh. Blausäure, Eig., Salze *C. Lobry de Bruyn* 12 R.
- Aethylenmercaptan, Darst., Uebf. in Diäthylendisulfid *V. Meyer* 3263b.
- N*-Aethylen- α -tetramethyldipyrrol, Entst. aus Acetylaceton Eig., Anal., Platinsalz *C. Paal* u. *C. Schneider* 3157b.
- Aethylglycocoll, Uebf. in Aethylglycoeyamidin *E. Duwillier* 680 R.
- Aethylglycoeyamidin, Entst. aus Aethylglycocoll deh. Cyanamid *ders.* 680 R.
- Aethylhypochlorit, Darst., Uebf. in Chlorsulfosäureäthylester *T. Sandmeyer* 857a.
- Aethylidendiäthylsulfon, Entst. aus Dithioäthylpropionsäure, Eig.,

- Anal., Bromderiv. *R. Escates* u. *E. Baumann* 2814b.
- Aethylidendibenzoylessigäther, Entst. aus Benzoylessigäther dehyd. Aldehydammoniak *F. Engelmann* 18 R.
- Aethylidendi- α -naphthol, Entst. aus α -Naphthol dehyd. Aldehyd, *Eig. A. Claus* u. *E. Trainer* 3010b; *L. Claisen* 3317b.
- Aethylidendi- β -naphtylacetal, Entst., *Eig. L. Claisen* 3318b.
- Aethylidendi- β -naphtyloxyd, Entst., *Eig. ders.* 3318b.
- Aethylidendiphenol, Entst. aus Phenol dehyd. Aldehyd *A. Claus* u. *E. Trainer* 3010b; s. *L. Claisen* 3316b.
- Aethylidendi phenylsulfon, Entsteh. aus Aethylidendithiophenyl, *Eig., Anal. R. Escates* u. *E. Baumann* 2815b.
- Aethyliden- β -naphtylhydrazin, Entst., *Eig. A. Schlieper* 831 R.
- Aethylidenphthalid, Uebf. in Propiophenon-*o*-carbonsäureamid *S. Gabriel* 840a.
- Aethylidenphthaliddinitrür, Entsteh. aus Aethylidenphthalid, *Eig., Anal. ders.* 839a.
- Aethylindol (2), Entsteh. aus Aethylmethylketonphenylhydrazin *E. Fischer* 1565a, 829 R.
- Aethyl-*m*-nitranilin, Entst. aus Nitranilin oder Aethylanilin, *Eig., Anal., Uebf. in Aethyl-*m*-phenylendiamin E. Nötting* u. *A. Stricker* 546a; Acethylderiv. *dies.* 550a.
- Aethyl-*m*-nitro-*p*-toluidin, Entsteh. aus Aethyl-*p*-toluidin, *Eig., Anal., Uebf. in Aethyl-*m*-toluylendiamin dies.* 549a.
- Aethylpentachlorbenzol, Entst., *Eig. Istrati* 64 R.
- Aethylphenylaminsuccinid, Entsteh., *Eig., A. Piatti* 555 R.
- Aethylphenyldisulfid, Entst. *R. Otto* u. *A. Rössing* 3135b.
- Aethylphenylenblau, Entst. aus Aethyl-*m*-phenylendiamin *E. Nötting* u. *T. Stricker* 548a.
- Aethyl-*m*-phenylendiamin, Entsteh. aus Aethyl-*m*-nitranilin, *Eig., Anal., Uebf. in Aethylchrysoidin, Aethylphenylenblau dies.* 547a.
- Aethyl-*p*-phenylendiamin, Entsteh. aus *p*-Nitroäthylanilin, Uebf. in Indophonole, Aethylsafranin *W. Schweitzer* 149a.
- α -Aethylpiperidin, Spaltung in optisch-active Isomere *A. Ladenburg* 2584b; 2975b.
- Aethylpropionpropionsäure, Entsteh., *Eig. A. Israel* 100 R.
- Aethylpropylanilin, Entst., *Eig., Salz, Jodmethyladdition A. Claus* u. *H. Hirzel* 2787b.
- Aethylenpropylessigsäure, Entsteh. aus Aethylpropylacetessigäther, *Eig., Anal., Salze II. Kiliani* 227a.
- C-Aethylpyrrol, Entst. aus Pyrrol dehyd. Paraldehyd, *Eig., Anal., Acetylderiv. M. Denstedt* u. *A. Zimmermann* 2192b.
- α -Aethylsafranin, Entsteh. aus Aethyl-*p*-phenylendiamin dehyd. Anilin, *Eig., Salze W. Schweitzer* 150a.
- β -Aethylsafranin Entst. aus Aethylphenylendiamin, Anilin, Aethylanilin, *Eig., Salze W. Schweitzer* 152a.
- Aethylsulfid, Einw. auf Aethylenbromid *O. Masson* 339 R.
- Aethyl-1,3,4,5-tetrachlorbenzol, Entst., *Eig. Istrati* 63 R.
- Aethylthienylhexylketon, Entst. aus Aethylthiophen, *Eig., Anal., Oxim E. Schleicher* 668a.
- Aethylthiocarbamincyanamid, Entsteh., Natriumverbfg., Uebf. in Aethylthiobiuret *A. Wunderlich* 450a.
- Aethylthiocarbaminmethylcyanamid, Entst., Schmp., *Anal. ders.* 451a.
- Aethylthiophen, Uebf. in Diäthylthiophen *F. Muhlert* 633a; Ueberf. in Acetoäthylthiänon *E. Schleicher* 660a; in Acetothiänon *ders.* 671a.

- β -Aethylthiophen, Entsteh. aus Aethylbernsteinsäure, Eig. Anal., Uebf. in β -Thiophensäure *A. Damsky* 3283b.
- Aethylthymolsulfosäure, Entsteh. aus Cymidinsulfosäure, Baryumsalz *O. Widman* 247a.
- Aethyl-*o*-toluidin, Uebf. in *p*-Nitrosoäthyltoluidin *O. Fischer* u. *E. Hepp* 2994b.
- o*-Aethyltoluol, Oxydation, Siedp., Uebf. in Bromäthyltoluol, Nitroäthyltoluol, Dinitroäthyltoluol, Aethyltoluolsulfosäuren *A. Claus* u. *E. Pieszeck* 3083b.
- Aethyl-*p*-toluolsulfamid, Entsteh., Eig. *J. Remsen* u. *A. Palmer* 836R.
- o*-Aethyltoluol-*p*-sulfosäure, Entsteh. aus Aethyltoluol, Eig., Salze, Chlorid, Amid *A. Claus* u. *E. Pieszeck* 3091b.
- Aethyl-*m*-toluylendiamin Entsteh. aus Aethyl-*m*-nitro-*p*-toluidin, Eig. *E. Nötting* u. *T. Stricker* 549a.
- Aethyl-*p*-tolylhydrazin, Pyrotraubensäureverbdg. *S. Hegel* 301R.
- Aethyl-*p*-tolylindol, Entsteh., Eig. *ders.* 301R.
- Aethyl-*p*-tolindolcarbonsäure, Entsteh., Eig. *ders.* 301R.
- Aethyltolyl-*ps*-isatin Entsteh., Eig. *ders.* 301R.
- Aethyl-1,2,4-trichlorbenzol, Entsteh., Eig. *Istrati* 63R.
- Aethyl-*o*-xylol, Entsteh., Eig. *O. Jacobsen* 2516b.
- Aethyl-*m*-xylol, Entsteh. aus Xylol, Eig. *ders.* 2515b.
- Aethyl-*p*-xylol, Entsteh., Eig. *ders.* 2516b.
- Aethyl-*o*-xylolsulfosäure, Entsteh., Eig., Amid *ders.* 2516b.
- Aethyl-*m*-xylolsulfosäure, Entsteh., Eig., Salze, Amid *ders.* 2516b.
- Aethyl-*p*-xylolsulfosäure, Entsteh., Eig., Salze, Amid *ders.* 2516b.
- Affinität *G. de Franchis* 527R.
- Alanin, Benzoylderivat *J. Baum* 307R.
- Alaun, thermochemische Analyse der Reaction mit Kaliumhydroxyd *A. Young* 427R.; Wassergehalt des Kali- *E. Maumené* 869R.
- Albumin, essigsäures Uranoxyd als Reagenz *N. Kowalewsky* 43R.; Best. in Kuhmilch *S. Parr* 107R.; Verh. des Serumalbumins zu Säuren u. Neutralsalzen *J. Johannsson* 112R.
- Albuminurie experimentell am Menschen zu erzeugen *J. Schreiber* 173R. 461R.
- Aldehyde, Verh. gegen Resorcin *A. Michael* und *J. Ryder* 1389a; Einw. auf Thioglycolsäure, Thiacet- säure *J. Bongartz* 1932b; Verh. geg. Guajactinctur *M. Nencki* 606R.
- Aldehydino, Const. *O. Hinsberg* 2025b.
- o*-Aldehydphenoxyessigsäure, Uebf. in *o*-Acrylaldehydphenoxy- essigsäure *T. Elkan* 3048b.
- m*-Aldehydphenoxyessigsäure, Entsteh., Eig., Anal., Bromderiv., Aethyläther, Uebf. in Phenoxyessig- säure-*m*-carbonsäure, Phenylhydra- zid, Acrylaldehydphenoxyessigsäure u. s. w. *Elkan* 3043b.
- p*-Aldehydphenoxyessigsäure, Entsteh. aus Oxybenzaldehyd, Eig., Anal., Bromderiv., Aethyläther, Uebf. in Phenoxyessigsäure-*p*-car- bonsäure, Phenylhydrazid, Phenoxy- essigsäure-*p*-acrylsäure u. s. w. *ders.* 3041b.
- p*-Aldehydzimmtsäure, Entsteh. aus Terephtalaldehyd, Eig., Dibro- mid, Uebf. in Nitroaldehydzimmit- säure, *p*-Phenylendiacylsäure *W. Loew* 213R.
- Aldoxime, Reduction *H. Goldschmidt* 3232b.
- m*-Aldoximphenoxyessigsäure, Entsteh., Eig. *ders.* 3052b.
- o*-Aldoximphenoxyessigsäure, Entsteh., Eig., Anal. *T. Elkan* 3051b.
- p*-Aldoximphenoxyessigsäure, Entsteh., Eig. *ders.* 3052b.

- Algonsäure, Zus., Salze *E. Stanford* 488 R.
- Alizarin, Behandlung vor dem Eintrocknen *L. Heffler* 641 P.
- Alizarinöl, Darst. aus den ölhaltigen Samen *A. Brunstein* 888 P.
- Alkalien, tödtliche Wirkung der Chloride, Bromide, Jodide, von Lithium, Kalium, Rnbidium *C. Richet* 106 R. *J. Blake* 107 R.
- Alkalimetalle der ersten Gruppe nach Mendelejoff, Zusammenhang der chemischen Eigenschaften mit der physiologischen Wirkung *S. Botkin* 578 R. *J. Blake* 578 R.
- Alkaloide aus thierischen Geweben *A. Gautier* 171 R.; Verh. der Platin- und Golddoppelsalze *Oechsner de Coninck* 214 R.; Gehalt im Extractum Belladonnae *H. Kunz* 267 R.; Farbreaktionen *W. Lentz* 320 R.; Identific. m. Mikroskop *A. Smith* 369 R.; grüne Fluorescenz durch Jodjodkalium *Chibret* u. *Izarn* 514 R.
- Alkohol, Wärmeentwicklung beim Mischen mit Wasser *G. Gerlach* 41 R.; Dephlegmierung *F. Rath* 154 P.; Uebf. in Essigsäure durch Reincultur von *Bacterium aceti* *A. Brown* 258 R.; Uebf. in Chloräther *A. Godefroy* 292 R.; Best. in gegohrenen Flüssigkeiten *F. Bohlig* 321 R.; Einw. von Jod u. Salpetersäure *W. Bloxam* und *E. Herroun* 677 R.; Entfuselung des Rohspiritus durch Kohlenwasserstoffe *A. Bang* u. *M. Ruffin* 892 P.
- Alkohole, spezifische Fähigkeit zwischen 20 und 60° *J. Traube* 871a, 1673a; Nachweis *E. Baumann* 3218b.
- Alkylbromide, Best. der relativen Beständigkeit *J. Remsen* u. *W. Hillger* 820 R.
- Allantoïn, Vorkommen in Weizenkeimlingen *C. Richardson* u. *C. Crampton* 1181a; Verh. bei Best. des Harnstoffs im Harn mit Natriumhypobromit *P. Materba* 252 R.
- Alloxan, Einw. auf Pyrrol *G. Ciamician* u. *P. Magnaghi* 106a; *G. Ciamician* u. *P. Silber* 1708a.
- i-Allyläthylen, Entst. aus Petroleum, Eig. *H. Armstrong* u. *A. Miller* 244 R.
- Allylalkohol, Entst. des Salpetrigsäureäther durch Glycerintrinitrit, Eig. *G. Bertoni* 98 R.
- Allyldimethylcarbinol, Oxydation des daraus entstehenden Kohlenwasserstoffs C₁₂H₂₀ *A. Albitzky* u. *W. Nikolisky* 57 R.; Uebf. in β -Dimethylacrylsäure *D. Ustinow* 57 R.; Uebf. in Hexylglycerin *P. Orlov* 543 R.; 677 R.
- Allyldithiobiuret, Entst. aus Allylthiocarbamincyanamid, Eig. *A. Wunderlich* 452a.
- Allylessigsäure, magnetische Circularpolarisation *W. Perkin* 338 R.
- Allylmalonsäure, magnet., Circularpolarisation *ders.* 338 R.
- Allylpyridin, Entst. aus α -Picolindehyd, Paraldehyd, Eig., Anal., Salze, Uebf. in Coniin *A. Ladenburg* 2578b.
- Allylthiocarbamincyanamid, Entst., Natriumverbindg., Ueberf. in Allyldithiobiuret *A. Wunderlich* 450a.
- Allylthiocarbaminmethylecyanamid, Entst., Schmp., Anal. *ders.* 451a.
- Aluminium, quant., Best. *K. Bayer* 38 R.; Trennung von Titan *F. Gooch* 117 R.; Darst. aus Chloraluminium unter Anwdg. von Druck *H. de Greusilliers* 271 P.; Legierung mit Zinn *Bourbrouze* 482 R.; Fällung u. Trennung von Beryllium *S. Penfield* u. *D. Harper* 797 R.
- Aluminiumbromid, Verh. zu Alkoholjodiden *C. Kerez* 167 R.
- Aluminiumchlorid, Verh. zu Alkoholjodiden *ders.* 167 R.; Wirkungsweise *R. Anschütz* 744 R.

- Aluminiumfluorid, Darstellg. von Doppelsalzen mit Alkalifluoriden *C. Pieper* 325 P.
- Aluminiumfluorsilicat, Entsteh. *C. Chabrie* 871 R.
- Aluminiumjodid, Verh. zu Alkoholjodiden *C. Kerez* 167 R.
- Aluminiumsilicat, Doppelverbindg. mit Kalium- oder Natriumsilicat *A. Georgeu* 483 R.
- Aluminiumsulfat, basisches Salz *Athanasesco* 660 R.
- Amide, Uebf. in Amino *H. Baubigny* 679 R.
- o*-Amidoacetophenon, Uebf. in Dimethylchinolin deh. Aceton, in Flavolin deh. Acetophenon, in Flav-anilin deh. *p*-Amidoacetophenon *O. Fischer* 1037 a.
- Amidoazobenzol, Darst. aus Anilin *W. Staedel* u. *H. Bauer* 1953 b; Uebf. in Cyanazobenzol *E. Mentha* u. *K. Heumann* 3022 b.; Einw. von Diaminen *Dahl* u. *Co.* 889 P.
- o*-Amidoazobenzol, Entsteh. aus Nitroazobenzol, Eig. *J. Janovsky* u. *L. Erb* 2158 b.
- p*-Amidoazobenzol, Uebf. in *p*-Chlorazobenzol *K. Heumann* und *E. Mentha* 1686 a.
- β -Amidoazonaphthalin, Uebf. in Oxyazonaphthalin *R. Nietzki* u. *O. Goll*
- Amidoazo-*o*-toluol, physiologische Wirkung *P. Cazeneuve* u. *R. Lépine* 34 R.
- o*-Amidoazotoluol, Ueberführ. in Eurchodia deh. α -Naphtylamin *O. Witt* 441 a; Diazosalze *Th. Zincke* und *A. Larson* 1453 a.
- Amido-*p*-azotoluol, Uebf. in Chlorazotoluol *E. Mentha* 3026 b.
- Amidoazoverbindungen, Einw. von Diamidderivaten des Benzols *Dahl* u. *Co.* 889 P.
- o*-Amidobenzhydroxamsäure, Entsteh. aus Isatosäure, Eig. *E. von Meyer* u. *T. Bellmann* 65 R.
- m*-Amidobenzoësäure, Aethyläther, Uebf. in Cyanbenzoësäureäther *G. Müller* 1494 a; Oxalsäurederiv. *H. Schiff* 252 R.; Formyl-deriv., Acetyl-deriv., Butyryl-deriv., Oenanthyderiv., Uebf. in Benzamido-benzoësäure, Benzoyldibenzamsäure, Glycolamidobenzoësäure, Salicylamidobenzoësäure *G. Pellizzari* 254 R.; Säurederivate *H. Schiff* 294 R.; Uebf. in *m*-Diazobenzoësäure *A. Hand* 687 R.; Uebf. in *m*-Hydrazinbenzoësäure *A. Roder* 829 R.
- Amidobenzol-*m*-azodimethylanilin, Entsteh., Eig., Acetderivat *O. Wallach* 697 R.
- o*-Amidobenzoylhydrazin, Entsteh. aus Isatosäure *E. von Meyer* und *T. Bellmann* 65 R.
- p*-Amidobenzoylsulfamid, Entsteh., Eig., Salze *W. Noyes* 689 R.
- p*-Amidobenzylamin, Entsteh. aus *p*-Nitrobenzylacetamid, Eig., Anal., Salze, Harnstoffderiv., Sulfoharnstoff *H. Amsel* u. *A. W. Hoffmann* 1287 a.
- Amidobrucin, Entsteh. aus Nitrobrucin, Eigensch., Salze *A. Haussen* 523 a.
- p*-Amidocarbanilsäure, Aether, Entsteh. aus *p*-Nitrocarbanilsäure, Eig. *R. Behrend* 395 R.
- Amidocarbostyryl, Uebf. in 1-Oxypyridin *A. Feer* u. *W. Königs* 2432 b.
- Amidochinoxalin, Entsteh. aus Triamidobenzol, Salze *O. Hinsberg* 1254 a.
- o*-Amidocumenylacrylsäure, Entsteh. aus *o*-Nitrocumenylacrylsäure, Eig., Salze, Acetyl-deriv., Uebf. in *i*-Propylcarbostyryl, *o*-Oxycumenylacrylsäure *O. Widmann* 262 a; Uebf. in Propylhydrocarbostyryl *ders.* 2771 b.
- m*-Amidocumenylacrylsäure, Entsteh., Eig., Anal., Salze, Acetyl-deriv., Ueberf. in *m*-Oxycumenylacrylsäure, *m*-Amidocumenylpropionsäure *ders.* 415 a.
- m*-Amidocumenylpropionsäure, Entsteh., Eig., Anal., Acetderiv. *ders.* 418 a.

- o*-Amidocuminsäure, Entst. aus *o*-Nitrocuminsäure, Eig. *ders.* 270a.
- Amidocyansäure, Dimethyläther, Entst. aus Trimethylecyanursäureäther, Diäthyläther, Uebf. in Diamidocyansäureäthyläther *A. W. Hofmann* 2072b.
- Amidodicyansäure, Const., Ueberführg. in Thiobiuret *A. Wunderlich* 452a.
- m*-Amidodimethylanilin, Chlorhydrat, Entst. aus *m*-Nitrodimethylanilin *W. Staedel* u. *H. Bauer* 1945b.
- Amidodiperchlormethylcyanidin, Entst. aus Trichloracetonitril *A. Weddige* 68 R.
- p*-Amidodiphenylsulfosäure, Entst., Eig., Salze, Diazoderiv., Uebf. in Azofarbstoffe *T. Carnelley* u. *J. Schlesemann* 350 R.
- Amidohemipinphenylhydrazid, Entst., Eig., Anal., Krystallform *C. Liebermann* 2275b.
- Amidohemipinsäure, Entst. aus Anhydroamidohemipinsäure, Salze, Diazoverbdg. *H. Grüne* 2301b.
- o*-Amidohemipinsäure, Acetylderiv. *C. Liebermann* 2921b.
- Amidohexadecylbenzol, Entst., Eig., Salze *F. Kraft* 2984b.
- p*-Amidomesitylensäure, Schmp. *W. Emerson* 837 R.
- Amidomethyluracil, Entst. aus Methyluracil, Eig., Chlorhydrat, Acetylderiv., Uebf. in Methylhydroxyxanthin *R. Behrend* 102 R.
- m*-Amido- α -methylzimtaldehyd, Entst. aus *m*-Nitromethylzimtaldehyd, Eig., Anal., Phenylhydrazinderiv., Acetylverbdg. *W. v. Miller* u. *F. Kinkelin* 1249a.
- γ -Amidonaphtalinsulfosäure, Entst. aus Nitronaphtalinsulfosäure, Eig., Anal. *P. Cleve* 2181b.
- Amido- α -naphtoësäure, Schmp. 211°, Einw. von Salpetrigsäure *A. Ekstrand* 1982b.
- Amidonaphtoïd, s. a. Naphtostyryl.
- α -Amido- β -naphtol, Uebf. in Dibrom- β -naphtochinon, Dichlor- β -naphtochinon *Th. Zincke* 2596b.
- o*-Amido-*p*-nitrotoluol, Entsteh. aus *o*-*p*-Dinitrotoluol *R. Anschütz* u. *F. Heuser* 2161b.
- Amidooctadecylbenzol, Entsteh., Eig. *F. Kraft* 2986b.
- Amidopianphenylhydrazid, Entsteh., Eig., Anal. *C. Liebermann* 2276b.
- Amidoxalbenzamsäure, Entsteh., Eig., Amid, Anilid *H. Schiff* 252 R.; Ammoniumsalz *ders.* 294 R.
- o*-Amido-*p*-oxypropylbenzoësäure, Entst., Eig., Anal., Acetylderiv., Uebf. in *o*-Amidopropenylbenzoësäure *O. Widman* 271a.
- Amidophellandren, Entst., Eig. *L. Pesci* 875 R.
- o*-Amidophenyläthylcarbonat, Entst., Eig., Anal., Uebf. in Anhydro-*o*-amidophenylkohlenensäure *G. Bender* 2268b.
- Amidophenylchinolin, Entsteh. aus Chinolin deh. Anilin, s. a. Dichinolin von *Claus*, Eig., Salz *G. Jellinek* 755 R.
- o*-Amidophenylmercaptan, Uebf. in Thiodiphenylamin deh. Brenzcatechin *A. Bernthsen* 3255b.
- m*-Amido- α -phenyl- β -methylchinolin, Entst., Eig., Anal., Salze, Uebf. in *m*-Amido- α -phenyl- β -methylhydrochinolin *W. v. Miller* u. *H. Kinkelin* 533a.
- m*-Amido- α -phenyl- β -methylhydrochinolin, Eig., Acetylderiv. *ders.* 535a.
- α -Amidophthalsäure, Uebf. in Chinolincarbonsäure *M. Tortelli* 548 R.
- o*-Amidopropenylbenzoësäure, Entst. aus *o*-Amidooxypropylbenzoësäure, Eigensch., Anal. *O. Widman* 272a.
- o*-Amido-*p*-propylzimmtsäure,

- Entst. aus *o*-Nitro-*p*-propylzimmtsäure, Eig., Anal. *ders.* 277 a.
- Amidostrychnin, Entst., Eig. *W. Loebisch* u. *P. Schoop* 29 R.; Entst., Acetylderiv. *ders.* 397 R.
- Amidoterephtalsäure, Uebf. in Cyanterephtalsäure, Trimellithsäure *F. Ahrens* 1634 a; Dimethyläther, Entst., Eig., Anal., Salze, Uebf. in Chlorterephtalsäure *ders.* 1636 a.
- Amidoterpentin, Entst., Eig., Trimethylammoniumvbdg. *L. Pesci* u. *C. Bettelli* 875 R.
- o*-Amidotoluol-*p*-azodimethylanilin, Entst., Eig., Acetylverbdg. *O. Wallach* 697 R.
- p*-Amidotoluol-*o*-azodimethylanilin, Entst. aus *p*-Acet-*m*-toluylendiamin, Eig., Uebf. in Toluol-*o*-azodimethylanilin-*p*-azo-*β*-naphthol u. s. w. *ders.* 697 R.
- p*-Amido-*o*-toluolsulfosäure, Zers. der Diazovbdg. deh. Alkohol unter Druck *J. Remsen* u. *A. Palmer* 837 R.
- o*-Amido-*m*-toluylendiamin, Acetylverbdg. *O. Wallach* 697 R.
- α*-Amido-*m*-toluylsäure, Entst., Amid, Anilid, Amidoanilid, Methyläther *Panaotovic* 67 R.
- Amidotrimethylbutylactinsäure, Entst., Eig. *H. Weil* 300 R., 706 R.
- Amidotriphenylmethan, Uebf. in Diphenylchinolylmethan *O. Fischer* u. *A. Fränkel* 749 a.
- Amidouracilcarbonsäure, Entst., Eig., Salze, Aether *A. Köhler* 826 R.
- p*-Amidovaleriansäure, Entst. aus Lävulinsäure, Eig., Anal, Anhydrid *J. Tafel* 2414 b.
- Amidoxime, Beobachtungen *F. Tiemann* 1475 a; Bildung aus Thioamiden deh. Hydroxylamin *ders.* 1668 b.
- Amine, aromatische. Trennung primärer von secundären und tertiären deh. Citraconsäure oder Essigsäure *A. Michael* 1390 a; der Fettsäure, Zersetzung durch Hitze *A. Müller* 337 R.
- Ammelid, Zus., Entst. *P. Klason* 341 R.
- Ammelin, Entst. aus Melam, Eig., Salze *ders.* 341 R.
- Ammoniak, continuirliche Dest. aus stickstoffhaltigen Flüssigkeiten *C. Brison* 189 P.; Einw. auf Alkylchloride und methylierte Ammoniak *C. Vincent* u. *Chappuis* 207 R.; Darst. aus dem Salmiak des Ammoniaksodaprocesses durch Phosphorsäure *O. Witt* 224 P.; Darst. aus den mit Ammoniumchlorid behandelten *L. Blanc'schen* Rückständen *E. Parnell* u. *J. Simpson* 272 P.; Behandlung bei Leuchtgasfabrik. *A. Mc. Dougall* 328 P.; Gehalt und Bestand im Boden *Berthelot* u. *André* 336 R., 713 R., *T. Schlösing* 388 R.; Best. im Boden *Berthelot* u. *André* 484 R.; Elektrolyse *S. Millot* 649 R.; Austreibung durch andere Basen, Best. *Berthelot* u. *André* 713 R., 714 R.; Best. *T. Schlösing* 714 R.
- Ammoniumcarbammat, begrenzte Hydratation *J. Fenton* 204 R.
- Ammoniumcarbonat, Darstell. aus Carbonaten *P. Wächter* 224 P.
- Ammoniumchlorid, Zers. durch kohlensauren Kalk *F. Teed* 163 R.
- Ammoniumchromat, Darst. *J. Hood* 857 P.
- Ammoniumcyanid, Synthese deh. elektrische Entladung *A. Figuier* 281 R.
- Ammoniumdicarbonat, Dampfspannung, Zers. deh. Wasser, Diffusion der Bestandtheile deh. Atmosphäre *Berthelot* u. *André* 809 R., 810 R.
- Ammoniumdichromat, Darstell. *J. Hood* 857 P.
- Ammoniumdisulfomolybdat, Reduction *G. Krüss* und *Solender* 2733 b.

- Ammoniumnitrat, Schutzmittel (Petroleum) geg. Feuchtwerden zu Sprengstoffen *R. Penniman* 516 P.
- Ammoniumsulfat, Darstell. aus Torfmoor *J., M. und E. Grouven* 152 P.
- Ammoniumsulfocarbonat, Ersatz des Schwefelwasserstoffs bei der qualitativen Analyse u. bei Prüfung der Arzneikörper *H. Hager* 176 R.
- Amylacetat, Darstell. *W. Wilson* 388 P.
- Amylalkohol, Methyläthylcarbinol, Entst. aus α - β -Dimethylallylalkohol, Eig. *A. Lieben* und *S. Zeisel* 394 R.
- i*-Amylalkohol, Einw. von Aldehyd u. Salzsäure *A. Claus* u. *E. Trainer* 3007b.
- Amylphosphinsäure, Darstell., Chlorderiv. *W. Fosseck* 237 R.
- Anaerobiose, Gärungen *M. Nencki* 348 R.
- Analyse unter Anwendung von Kalium- resp. Ammoniumsulfocarbonat *H. Hager* 177 R.; mikroskopische *K. Haushofer* 630 R., *T. Behrens* 631 R.
- Andromedotoxin, Vorkommen in verschiedenen Ericaceen *P. Plugge* 351 R.
- Angelicasäure, Vork. in Sumbulwurzel *E. Schmidt* 705 R.
- Anhydroacetamidohemipinsäure, Entst., Eig., Anal. *C. Liebermann* u. *S. Kleemann* 2289b.
- Anhydro-*o*-amidohemipinsäure, Salze, Äthyläther, Uebf. in Amidohemipinsäure *H. Grün* 2300b.
- Anhydro-*o*-amidophenylkohlenensäure, Entst. aus *o*-Amidophenyläthylcarbonat, Eig., Anal., Äthylderiv., Phenylhydrazinverbdg. *G. Buder* 2269b.
- Anhydrodioxytrimethylpyrrolin, Entst., Eig. *H. Witz* 300 R.
- Anhydropropionamidohemipinsäure, Entsteh., Eig., Anal. *C. Liebermann* u. *S. Kleemann* 2289b.
- Anhydropyridinschwefelsäure, Entsteh., Eig., Anal. *J. Wagner* 1157a.
- Anilacetessigsäure, s. a. *L. Knorr* 827 R.
- Anilbenzil, Entst., Eig. *K. Voigt* 596 R.
- Anilbenzoïn, Entsteh., Eig. *ders.* 595 R.
- α -Anilido- α -cyanpropionsäure, Äther, Entsteh. aus Pyrotraubensäurecyanhydrin *G. Gerson* 2963b.
- Anilidonitroopiänsäure, Entst., Eig., Anal. *C. Liebermann* 2285b.
- Anilideopiänsäure, Entst., Eig., Anal. *ders.* 2284b.
- α -Anilidopropionsäure, Entsteh. *G. Gerson* 2964b.
- Anilidopyroweinsäure, Uebf. in Pyroanilpyroönsäure *A. Reissert* u. *F. Tiemann* 622a.
- Anilido-*i*-succinaminsäure, Äther, Entsteh. aus Pyrotraubensäurecyanhydrin, Eig., Anal. *G. Gerson* 2964b.
- Anilin, Einw. von Perchlormethylmercaptan *B. Rathke* 395a; Uebf. in *i*-Benzidin *A. Bernthsen* 420a; Entst. aus Benzolsulfosäure durch Natriumamid *C. Jackson* u. *J. Wing* 902a; Uebf. in Phenylsulfaminsäure *J. Wagner* 1158a; Verh. geg. Citraconsäure, Essigsäure *A. Michael* 1390a; Phosphat *L. Levy* 1717a; Uebf. in Diazoamidobenzol, Amidoazobenzol *W. Stadel* u. *H. Bauer* 1952b; Einw. auf Hydrofurfuramid, Thiofurfuröl, Furfuralkohol *H. Schiff* 2153b; Entst. aus Phenol, quant. Best. *V. Merz* u. *P. Müller* 2901b; Einw. von Fluorsilicium *C. Jackson* u. *A. Comey* 3194b; Uebf. in Phenazin *A. Bernthsen* 3256b; Pikrat *A. Smolka* 114 R.; Uebf. in α - γ -Dimethylchinolin durch Aceton und Paraldehyd, in Cincholepidin durch

- Aceton u. Formaldehyd, in γ -Phenylchinaldin durch Acetophenon und Aldehyd *C. Beyer* 344 R.; Einw. auf Orcin *A. Zega* und *K. Buch* 488 R.
- Anilinblau, Chlorderivate *K. Heumann* u. *T. Heidlberg* 1992b.
- Anilinfurfuramidobenzoësäure, Entst., Eig. *H. Schiff* 848a.
- Anilinfurfuramidonaphthalinsulfosäure, Entst., Eig. *ders.* 848a.
- Anilinöle, Untersuchung *P. Schoop* 43 R.
- Aniloxalbenzamsäure, Eigensch., Amid, Anilid *H. Schiff* 294 R.
- Anilphtalimid, Entst., Eig. *G. Pelizzari* 824 R.
- Aniluvitoninsäure, Const. (Uebf. in Chinaldin *A. Küsel* 2249b; Entst. aus Isatinsäure durch Aceton *W. Pfitzinger* 69 R.
- Anilylmelamin, Entst. aus Phenylhydrazin dch. Cyanurechlorid, Eig., Anal. *H. Fries* 2060b.
- Anisalkohol, Entst. aus *p*-Oxybenzylalkohol *J. Biedermann* 2376b.
- Anisol, Verh. b. Erhitzen *E. Bamberger* 1820a.
- Anisolphthaloylsäure, Entst. aus Anisol durch Phtalsäureanhydrid. Eig., Anal., Salze, Uebf. in Bromanisolphthaloylsäure, Oxyanthrachinon, Einw. v. Phenol *C. Nourrisson* 2103b.
- Anthrachinon, Entsteh. homologer aus Deriv. der *o*-Benzoylbenzoësäure *K. Elbs* 342 R.
- Anthrachryson, Entst. aus sym. Dioxybenzoësäure *E. Noth* 332a; Eig., Tetraacetylderiv. *ders.* 754a.
- Anthranilsäure, Uebf. in *o*-Cyanbenzoësäureäther *G. Müller* 1498a; Ueberf. in *o*-Diazobenzoësäure *A. Hand* 687 R.
- Anthranilsäure-*o*-oxyphenyl, Entst., Eig. *E. v. Meyer* u. *T. Bellmann* 65 R.
- Antimon, Trennung von Arsen und Zinn auf electrolitischem Wege *A. Classen* u. *R. Ludwig* 323a; Gewinnung in Hochöfen *C. Balling* 7 R.; Verbdgn. zum Drucken und Färben *B. Gerland* 8 R.; spezifische Wärme *L. Pebal* u. *H. Jahn* 280 R.; organische Verbindungen *A. Michaelis* u. *A. Reese* 444 R.; Atomgew. *A. Popper* 658 R.; Trennung von Zinn, Arsen *A. Carnot* 709 R.; 710 R.
- Antimonmolybdänsäure, Salze *W. Gibbs* 334 R.
- Antimonpentachlorid, Siedepunkt *R. Anschütz* u. *P. Evans* 1994b.
- Antimonplatinverbindungen *W. Gibbs* 815 R.
- Antimonphosphorwolframsäure, Entst., Eig. *ders.* 334 R.
- Antimonsulfat, Darst., Verh. geg. Wasser und Salzsäure *G. Hensgen* 432 R.
- Antimonsulfür, Bildungswärme, Umwandlung des schwarzen in die orangefarbene, Umsetzung mit Chlorwasserstoff *Berthelot* 129 R.
- Antimontrisulfid, Einw. auf Kaliumsulfid, Eig. *A. Ditté* 130 R.
- Antimonwasserstoff, Verflüssigung und Erstarrung *R. Olszewski* 739 R.
- Antimonwolframsäure, Salze *W. Gibbs* 334 R.
- Antipyrin, Wirkung auf Stickstoffausscheidung *C. Umbach* 778 R.
- Apnoe bei Kaltblütern und neugeborenen Säugethieren *H. Aronson* 413 R.
- Apophyllensäure, Entst. aus Pyridintricarbonsäure, Cinchomeronsäure *W. Roser* 706 R.
- Apparate, Tiegeltrockner *V. Meyer* 419a; zur Siedepunktbest. kleiner Mengen Flüssigkeiten *A. Sirolhoff* 795a; Filtrirvorrichtung *O. Witt* 918a; *A. Bornträger* 1690a; Calorimeter zur Best. des Wärmewerthes der Steinkohle *W. Alexjew* 1557a;

- betr. Dampfdichtbestimm. *V. Meyer* 1861 a; zur Best. v. Schmelzpunkten *C. Roth* 1970 b; Universalspectralapparat für qualitative und quantitative Analyse *G. Krüss* 2739 b; Thermoregulator *G. Kahlbaum* 2860 b; elektrischer Ofen zur Reduction strengflüssiger Metalle *Hunt* 10 R.; elektrische Centrifugalmaschine für Laboratorien *A. Watt* 11 R.; für continuirliche Extraction von festen Stoffen durch flüchtige Lösungsmittel *G. Johnson* 11 R.; Umschalter für Gas oder Flüssigkeitsströme *E. Obach* 11 R.; graduirte Röhren mit weissbelegter Rückwand und schmalem dunkelgefärbtem Emailstreifen zur genauen Ablesung des Meniscus *R. Müncke* 11 R.; zum Concentriren und Eintrocknen von Spiritus- resp. Melasseschlempe deh. überhitzten Dampf *J. Hüper* 44 P.; zur Beobachtung des Schmelzens u. Erstarrons unter d. Mikroskop *Loviton* 90 R.; Trockenapparate für Laboratorien mit Ventilation *H. Rohrbeck* 94 R.; Leuchtgas-Sauerstoffgebläse *E. Linnemann* 133 R.; zum Nachweis der Methoxygruppen *S. Zeisel* 143 R.; zur Absorption von Gasen *L. Rohmann* 150 P.; Oberflächencondensator, bezw. -Kühler für metallangreifende Gase und Dämpfe *A. Pechiney & Co.* 270 P.; zum Eindicken u. Eintrocknen breiiger Flüssigkeiten *A. Büttner u. C. Meyer* 270 P.; Dialysatoren, Vorrichtung zum Schutze der Destillirkolben; Burette mit selbsthätiger Einstellung; Vorrichtung z. Schutze gegen Feuergefahr durch Zurückschlagen der Bunsen-Brenner *F. Dajert* 291 R.; zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Gasen *F. Lux* 317 R.; zur Absorption der Kohlensäure bei Best. *F. Strohmeyer* 321 R.; Rückflusskühler für analytische Extractionsapparate *F. Allihn* 321 R.; Gasentwicklung *R. Richter* 372 R.; zur Messung und Analyse von Gasen *E. Keiser* 418 R.; zur continuirlichen directen Best. des specifischen Gewichts, des Druckes und der Bestandtheile von Gasen, sowie des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten mit gewöhnl. Hebelwagen *F. Lux* 419 R.; Schwefelwasserstoff *J. Barlow* 434 R.; Pipette zur Dichtigkeitsbest. *L. Amat* 434 R.; Ureometer *G. Frutiger* 434 R.; Quecksilberluftpumpe *W. Donkin* 468 R.; für Tensionsbestimmungen *G. Kahlbaum* 2953 b; um gelöste Substanzen aus Flüssigkeiten mittelst leicht flüchtiger Lösungsmittel auszuziehen *A. Eiolart* 539 R.; öconomisches Colorimeter *C. Gianetti* 550 R.; Azotometer *W. Knop* 631 R.; zum Auswaschen u. Trocknen von Niederschlägen bei Abschluss der Kohlensäure der Luft *A. Jolles* 631 R.; z. volumetr. Stickstoffbest. *A. Sonnenschein* 631 R.; Thermoregulator mit elektrischem Glockensignal *A. Kalcinsky* 631 R.; zur Erzeugung des bei der Bleiweissfabrikation angewendeten Säuregemisches *E. Gardner* 638 P.; Thermoregulator *F. Dajert* 669 R.; Wasserluftpumpe *O. Witt* 669 R.;
- Arabinose, Isolirung aus Kirschgummi, Uebf. in Arabonsäure *R. Bauer* 603 R.; in Arabinosecarbonsäure *H. Kiliani* 3031 b.
- Arabinosecarbonsäure, Entsteh., Salze, Amid, Lacton *ders.* 3033 b.
- Arabonsäure, Entst. aus Arabinose, Zus. *R. Bauer* 603 R. *H. Kiliani* 3031 b.
- Arbeit, Princip der grössten *Potier* 279 R.
- Arginin, Isolirung aus Lupinenkeimlingen, Salze *E. Schulze u. E. Steiger* 1177 a.
- Argyrodit, Darst. von Germanium *C. Winkler* 210 a.

- Arsen**, Trennung von Antimon auf elektrolytischem Wege *A. Classen* u. *R. Ludwig* 323 a; absolute Entfernung dch. Schwefelwasserstoff *R. Otto* 1903 b; quant. Best. dch. Anwendg. der Marsh-Berzelius'schen Methode *W. Headlen* u. *B. Sadler* 116 R.; Trennung von alkalischen Erden *L. Mc. Cay* 219 R.; Nachweis dch. Vereinfachung der schwedischen Methode *A. Atterberg* 267 R.; neues Mineral, Manganoxydarsenat *Igelström* 389 R.; Best. nach *Holt-hof L. Mc. Cay* 413 R.; Trennung von Antimon, Zinn *A. Carnot* 710 R.; quant. Best. unter Anwendung der Kupferreductionsmethode *H. Carmichael* 797 R.; Best. nach *Reich L. Mac-Cay* 852 R.
- Arsenigesäure**, Verbdg. mit Chlor-, Brom-, Jodkalium und -Ammonium *F. Rüdorff* 2668 b.
- Arsenigwolframsäure**, Entst., Salze *W. Gibbs* 90 R.
- Arseniovadinsäure**, Entst., Eig., Salze *ders.* 53 R.
- Arsenplatinverbindungen** *ders.* 815 R.
- Arsensäure**, Titration mit verschiedenen Indicatoren *A. Joly* 179 R.; Natriumsalz (Krystfrm.) *ders.* und *H. Duffet* 480 R.; Salze *Coloriano* 527 R.; Best. in Mineralwässern *R. Fresenius* 630 R.; Salze *Coloriano* 660 R.; Calcium-Ammoniumverbdg. *C. Bloxam* 811 R.; Sättigung durch Kalk- u. Strontianwasser *C. Blarez* 811 R.; durch Barytwasser *ders.* 811 R.
- Arsensäurehydrate**, Schmelzwärme, Lösungswärme *A. Joly* 47 R.
- Asa foetida**, Vork. von Vanillin, *E. Schmitt* 705 R.
- Asbest**, Darstellung sehr feiner Fasern für Filter *F. Breyer* 884 P.
- Asche**, Prüfung einer Flüssigkeit *G. Ziegler* 176 R.
- Asclepias, syriaca**, Vorarbeitung *G. Kassner* 75 P.; *curassavica* und *incarnata*, wirksame Bestandtheile *C. Gram* 411 R.; *cornuti*, Untersuchung *H. Kassner* 839 R.
- Aseptol**, s. Phenol-*o*-sulfosäure.
- Askariden**, Wirkung verschiedener Mittel *W. v. Schröder* 313 R.
- Asparagin**, rechtsdrehend, Isolirung aus Wickenkoimlingen, Eig., Uobf. in linksdreh. Asparaginsäure, rechtsdrehende Aepfelsäure *A. Piutti* 1091 a; 681 R.; Pikrat *A. Smolka* 144 R.; Assimilation dch. die Pflanze *P. Baessler* 843 R.
- Asparaginsäure**, linksdrehend, Entsteh. aus rechtsdrehendem Asparagin *A. Piutti* 1693 a; Entst. aus Diazobernsteinsäure *T. Curtius* u. *F. Koch* 2460 b; Entst. von inactiver aus natürlich vorkommender *A. Michael* 62 R.
- Athem**, Natur der normalen -Reize u. der Ort derselben *N. Zuntz* u. *J. Geppert* 793 R.
- Athembewegung**, Wichtigkeit der Kohlensäure für Regulirung *F. Miescher-Rüsch* 507 R.
- Atmosphärischer Druckwechsel**, Einfluss auf Siedepunkt der Körper *G. Kahlbaum* 3098 b.
- Atmosphäre Activirung des Sauerstoffs** *C. Wurster* 3208 b.
- Atomgewicht**, Beziehung zur Gravitation *L. Dulk* 932 a; Nachrechnung der Zahlen von *Stas J. van der Plaats* 427 R.
- Atropa Belladonna**, Bestandtheile *H. Kunz*, 104 R.; Schillerstoff *H. Paschkis* 305 R.
- Atropin**, Verh. gegen Merkursalze *A. Gerrard* 370 R.; Nachweis nach *Vitali E. Beckmann* 589 R.
- Aurantiamarin**, Isol. aus Orange *Tanret* 256 R.
- Aurioxid**, Entsteh. aus Auroaurichlorid *G. Krüss* 2546 b.
- Auroaurioxid**, Entst. aus Aurioxid *ders.* 2544 b.

- Aurooxyd**, Entsteh. aus Aurobromid *ders.* 2542 *b.*
- Ausdehnung** einiger Flüssigkeiten bei verschiedenen Drucken und Temperaturen *G. Grimaldi* 525 *R.*
- Austrium**, Isolirung; *Eig. E. Linne-*
mann 431 *R.*; *Lecoq de Boisbaudran*
650 *R.*
- Azelainsäure**, Entst. aus Oleinsäure
A. Saytzev 20 *R.*
- Azimidotoluol**, Entst. aus Imid des
o-Diazoazotoluols *Th. Zincke* und *A.*
Lawson 1456 *a.*; Entst. aus *o*-*To-*
lylendiamin, *Eig.*, Platinsalz, Acetyl-
deriv. P. Boessneck 1759 *a.*
- Azobenzol**, Uebf. in Bromazobenzol
J. Janovsky u. *L. Erb* 2156 *b.*; Uebf.
in *o*-Nitrozobenzol, Dinitrozobenzol,
Bromazobenzole *J. Janovsky* 441 *R.*;
Verh. geg. Ozon (Nichtbildung von
Nitrobenzol) *N. Moltschanowsky* 870 *R.*
- p-Azobenzolcarbonsäure**, Entst.
aus Cyanazobenzol; *Eig.*, Anal. *E.*
Mentha u. *K. Heumann* 3023 *b.*
- N-Azobenzol- α -methylphenyl-**
pyrrol- β -carbonsäure, Entst.
aus Acetophenonacetessigäther, *Eig.*,
Anal., Aether *C. Paul* u. *C. Schneider*
3162 *b.*
- Azobenzolsulfosäure**, Uebf. in *m-p*-
Dinitrozobenzol *J. Janovsky* 441 *R.*
- Azocumol**, Entsteh. aus Nitrocumol,
Eig. W. Posspechow 169 *R.*
- Azopyromellithsäure**, Ueberf. in
Chinontetracarbonsäure *J. Nef* 516 *a.*
- Azoterephtalsäure**, Entst. aus Hy-
drazoterephtalsäure *B. Homolka* u.
W. Löw 1092 *a.*
- Azotometer**, *W. Knop* 631 *R.*
- Azoxime**, Beobachtungen *F. Tiemann*
1475 *a.*
- Azoxyterephtalaldehydsäure**,
Entst. aus Nitroterephtalaldehyd, *Eig.*,
Anal., Uebf. in Azoxyterephtalsäure
B. Homolka u. *W. Löw* 1090 *a.*
- Azoxyterephtalsäure**, Entsteh.,
Eig., Anal., Uebf. in Hydrazotere-
phtalsäure *dis.* 1091 *a.*
- B.**
- Bakterien**, Vork. in den Lymph-
follikeln des Kaninchendarms *G.*
Bizzorero 462 *R.*; Beobachtungen
im Mikrospectrum *N. Pringsheim*
619 *R.*, *T. Engelmann* 620 *R.*
- Bacteriologische Untersuchung**
vom biologischen Gesichtspunkte *E.*
Klein 355 *R.*
- Bacterium aceti**, Verh. einer Rein-
cultur *A. Brown* 258 *R.*, 463 *R.*
- Bacterium xylinum** *ders.* 463 *R.*
- Baryum**, Verbleib der in den thie-
rischen Organismus eingeführten
Salze *J. Neumann* 459 *R.*
- Baryumcarbonat**, Einw. von Na-
triumsulfat unter Druck *W. Spring*
728 *R.*; Darst. von alkalifreiem *C.*
Heyer 887 *P.*
- Baryumchlorid**, Unlöslichkeit in
Gegenwart von Lithiumchlorid *C.*
Draper 201 *R.*; Darst. aus Magne-
siumchlorid durch Baryumcarbonat
B. Wacke-roder 633 *P.*
- Baryumhydroxyd**, Const. nach
seiner Dampfspannung b. gewöhl.
Temp. *W. Müller-Erzbach* 2876 *b.*;
Darst. aus Baryumsulfid deh. Man-
gandioxyd *H. Pattinson* 124 *P.*, 325 *P.*;
Darst. aus Baryumcarbonat *H. Leplay*
860 *P.*
- Baryumoxyd**, Darst. aus Baryum-
nitrat *L. u. A. Brin* 420 *P.*
- Baryumselenid**, Eigensch. *C. Fabre*
523 *R.*
- Baryumsulfat**, Löslichkeit in Brom-
wasserstoff und Jodwasserstoff *A.*
Haslam 201 *R.*
- Baryumsulfide**, *V. Veley* 383 *R.*
- Baryumthiocarbonat**, Bildung
ders. 384 *R.*
- Baumwolle**, Bleichen der Faser
Leblais, Péceni & Co. 723 *P.*
- Beizen** von vegetabilischer Faser mit
Antimon nach Imprägnirung mit
Gerbstoff *M. Vogel* 805 *P.*
- Belladonna**, Alkaloidgehalt im Ex-
tract *H. Kunz* 267 *R.*

- Benzaldehyd, Uebf. in α -Methylzimmtaldehyd *W. v. Miller* u. *F. Kinkelin* 526a; Uebf. in Phenyl-dihydrochinolymethan *A. Einhorn* 1243a; Einw. auf Benzol, Toluol *H. Griepentrog* 1876a; Einw. von Ammoniumformiat *R. Leuckart* u. *E. Bach* 2128b; Uebf. in Benzylamin dch. Glycocoll *T. Curtius* u. *G. Lederer* 2462a; Einw. von *i*-Buttersäureanhydrid und Natriumacetat *W. Perkin* 346 R.
- Benzaldi- α -naphthol, Entst. aus α -Naphthol durch Benzaldehyd, Eig. *L. Claisen* 3317b.
- Benzaldi- β -naphtyloxyd, Entst. *ders.* 3317b.
- Benzaldoxim, Uebf. in Benzylamin *H. Goldschmidt* 3232b.
- Benzalglycoldi- β -naphtylacetat, Entst., Eig., Uebf. in Benzal-dinaphtyloxyd *L. Claisen* 3317b.
- Benzalmalonsäure, Beziehungen zu ihren Nitroderivaten *C. Stuart* 347 R.
- i*-Benzalphtalimidin, Ueberf. in Nitro-*i*-benzalphtalimidin *S. Gabriel* 831a.
- Benzamid, Uebf. in Chlorbenzamid *G. Bender* 2274b; Verh. geg. Salpetersäure *P. van Rombourgh* 347 R.
- Benzamidobenzanilid, Entsteh., Eig., *G. Pellizzari* 254 R.
- Benzamidobenzoësäure, Entsteh., Eig., Anilid *H. Schiff* 295 R.
- m*-Benzamidobenzoësäure, Entsteh., Eig. *G. Pellizzari* 254 R.
- Benzamtartridsäure, Entst., Eig. *H. Schiff* 297 R.
- Benzanilidimidchlorid, Entsteh. aus Diphenylacetoxim dch. Phosphor-pentachlorid *E. Beckmann* 989a.
- Benzenylamidophenylmercaptan, Entst. aus Thiobenzanilid *P. Jacobson* 1068a.
- Benzenylamidoxim, Krystall. *F. Tiemann* 1479a; Kryst. des Benzyläthers *ders.* 1480a; Aethylenäther, Chloraladdition *E. Falck* 1484a; Entst. aus Thiobenzamid *F. Tiemann* 1668b.
- Benzenylamidoxim-*m*-carbonsäure, Entst. aus *m*-Cyanbenzoësäure, Eig., Anal., Aether, Einw. von Bernsteinsäureanhydrid, Uebf. in Benzenylazoximbenzenyl-*m*-carbonsäure *G. Müller* 1495a.
- Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäure, Entst., Eig., Anal., Einw. von Bernsteinsäureanhydrid *ders.* 1491a.
- Benzenylanilidoxim, Entst. aus Thiobenzanilid dch. Hydroxylamin, Eig., Anal., Uebf. in Benzoylbenzenylamidoxim, Benzenylphenylimidoximcarbonyl, Benzenyluranilidoxim, Aethyläther *H. Müller* 1669b.
- Benzenylazoximäthenyl-*m*-carbonsäure, Entst., Eig., Anal. *G. Müller* 1496a.
- Benzenylazoximäthenyl-*p*-carbonsäure, Entst., Eig., Anal. *G. Müller* 1492a.
- Benzenylazoximbenzenyl-*m*-carbonsäure, Entst., Eig., Anal. *ders.* 1498a.
- Benzenylazoximcarbinol s. a. Benzenylimidoximcarbonyl.
- Benzenyldicinnylendiamin, Entsteh., Eig. *F. Japp* und *P. Wynne* 601 R.
- Benzenylimidoximcarbonyl, Eig., Salze, Aethylderiv. *E. Falck* 1483a.
- Benzenylphenylimidoximcarbonyl, Entst. aus Benzenylanilidoxim, Eig.; Anal. *H. Müller* 1670a.
- Benzenyluramidoxim, Entst., Eig., Anal. *E. Falck* 1486a.
- Benzenyluranilidoxim, Entst. aus Benzenylanilidoxim, Eig., Anal. *H. Müller* 1671b.
- Benzhydrazoin, Entst. aus Hydrazobenzol dch. Benzaldehyd, Eigensch., Anal. *H. Cornelius* und *B. Homolka* 2239b.

- Benzhydrol, Ueberf. in Diphenyl-*m*-xylylmethan, Diphenyl-*o*-xylylmethan *W. Hemilian* 3061 *b*.
- Benzhydrylamin, Entst. aus Benzophenon, Eig., Salze *R. Leuckart* u. *E. Bach* 2129 *b*; Entst. aus Benzophenonoxim *H. Goldschmidt* 3232 *a*.
- Benzhydrylharnstoff, Entsteh., Eig., Anal. *R. Leuckart* und *E. Bach* 2130 *b*.
- Benzidin, Ueberf. in gemischte Tetracyclodiphenylderiv. *M. Lange* 1697 *a*. *C. Martins* 1755 *a*; Verh. zu geheizter Baumwolle *R. Möhlau* 2014 *b*; Uebf. in Diphenyldiisocyanat *L. Snape* 318 *R*.
- i*-Benzidin, Entst. aus Anilin, Eig., Anal., Salze *A. Bernthsen* 420 *a*.
- Benzidindifurfurdianilin, Entst., Chlorhydrat *H. Schiff* 848 *a*.
- Benzil, Uebf. in Benzilbenzoïn dech. Sonnenlicht *H. Klinger* 1864 *a*; Einw. von Aldehyden und Ammoniak *F. Japp* u. *P. Wynne* 600 *R*.
- i*-Benzil, Krystform. *H. Klinger* 1862 *a*.
- Benzilbenzoïn, Entst. aus Benzil dech. Sonnenlicht, Eig., Anal. *ders.* 1864 *a*.
- Benzildicyanhydrin, Entsteh. aus Benzil *O. Jacoby* 1519 *a*.
- Benzildiguanyl, Entst., Eig., Anal. *W. Wense* 763 *a*.
- Benzilguanyl, Entst., Eig., Anal. *ders.* 762 *a*.
- Benzilsäure, Darstell. *H. Klinger* 1868 *a*.
- Benzoäthylamid, Nitrirung *P. van Romburgh* 347 *R*.
- Benzodiäthylamid, Uebf. in Nitrobenzodiäthylamid, *ders.* 347 *R*.
- Benzodimethylamid, Ueberf. in Nitrobenzodimethylamid *ders.* 347 *R*.
- Benzoësäure, Nachweis der über Harz sublimirten *H. Hagen* 183 *R*.; Einw. von Wasserstoffhyperoxyd und Schwefelsäure *Hanriot* 488 *R*.; Darst. von Aethern aus Benzöylechlorid und Natronlauge *E. Baumann* 3218 *b*; Entst. aus Benzol durch Diphenylharnstoffchlorid und Aluminiumchlorid *E. Lellmann* u. *O. Bonhöffer* 3231 *b*.
- N-m*-Benzoësäure- α -methylphenylpyrrol- β -carbonsäure, Entsteh. aus Acetophenonacetessigäther, Eig., Anal., Aether *C. Paal* u. *C. Schneider* 3162 *b*.
- Benzoësäuresulfimid, Darstell. *C. Fahlberg* 374 *P*.; 471 *P*.; organische Alkaloidsalze *ders.* 472 *P*.; Eig., Salze *J. Rensen* u. *A. Palmer* 834 *R*.
- o*-Benzoësulfamidsäure, Entsteh. aus Toluolsulfamid *W. Noyes* 690 *R*.
- m*-Benzoësulfamidsäure, Entsteh. *W. Noyes* u. *C. Walker* 691 *R*.
- Benzoïn, Einn. von primären aromatischen Aminen *K. Voigt* 595 *R*.
- Benzoïndialdehyd, Entst. aus Terephthalaldehyd, Uebf. in Benzoïndicarbonsäure *H. Oppenheimer* 1814 *a*.
- Benzoïndicarbonsäure, Entsteh., Eig., Anal. Uebf. in Hydrobenzoïndicarbonsäure *ders.* 1816 *a*.
- Benzol, Wärmewerth *F. Stohmann* 199 *R*.; *J. Thomsen* 478 *R*.; *F. Stohmann* 199 *R*.; *Const. A. Ladenburg* 971 *a*; *Const. A. Baeyer* 1797 *a*; *Const. J. Thomsen* 2943 *b*; Bromirung dech. Eisenchloridanwendung *A. Scheufelen* 96 *R*.; Verh. von Thiophenhaltigem geg. Chlor und Brom *C. Willgerodt* 349 *R*.
- Benzol-*p*-diazoconiin, Entst., Eig. *O. Wallach* 752 *R*.
- Benzoldiazopiperidin, Entst., Eig. *ders.* 752 *R*.
- m*-Benzol- β -dimethyldifurfuran, Entst., Eig., Anal. *A. Hantzsch* 2933 *b*.
- m*-Benzoldimethyl- α -difurfurandicarbonsäure, Entsteh. aus Resorcin, Eig., Anal., Aether, Salze *ders.* 2931 *b*.
- m*-Benzoldimethyl- β -difurfurandicarbonsäure, Entst., Eig.,

- Anal., Aether, Salze; Uebf. in *m*-Benzodimethyl- β -difurfuran *ders.* 2932 *b*.
- Benzoldisulfosäure, Einw. von Natriumamid *C. Jackson* u. *J. Wing* 903 *a*.
- Benzol-*m*-disulfosäure, Krystfrm. des Chloranhydrids; Uebf. in Phenyl-*m*-diphenylsulfon *R. Otto* 2422 *b*.
- Benzolhexachlorid, Kryst., Verh. *J. Meunier* 348 *R*.
- Benzolsulfinsäure, Oxydation zu Benzolsulfosäureester *R. Otto* u. *A. Rössing* 1225 *a*; Uebf. in Phenylsulfonaceton *R. Otto* 1642 *a*; Einw. auf Dichloressigsäure, α -Dichlorpropionsäure *ders.* 1836 *a*.
- Benzolsulfosäure, Uebf. in Anilin dch. Natriumamid *C. Jackson* u. *J. Wing* 902 *a*; Phenyläther, (Entst., Eig., Kryst.) *R. Otto* 1832 *a*; Anhydrid *J. Abrahall* 603 *R*.
- Benzolsulfothiosäure, Verseifung des Phenyläthers *R. Otto* u. *A. Rössing* 1236 *a*; des Aethyläthers *ders.* 1241 *a*.
- Benzoltrimethyltrifurfuran, Entst., Eig., Anal. *E. Lang* 2936 *b*.
- Benzoltrimethyltrifurfurantricarbonsäure, Entst. aus Phloroglucin, Eig., Anal., Aether *E. Lang* 2935 *b*.
- Benzoltrisulfosäure, Entst. aus Benzoldisulfosäure, Benzolsulfosäure, Chlorid, Amid *C. Jackson* u. *J. Wing* 898 *a*.
- Benzomethylamid, Uebf. in Nitrobenzomethylamid *P. van Romburgh* 347 *R*.
- Benzophenon, Einw. von Ammoniumformiat, Ueberf. in Benzhydrylamin *R. Leuckart* und *E. Bach* 2129 *b*; Einw. von Phosphorsulfid *F. Japp* u. *J. Raschen* 601 *R*; Einw. der Hitze *P. Barbier* und *L. Roux* 682 *R*.
- Benzophenonoxim, Uebf. in Benzhydrylamin *H. Goldschmidt* 3232 *b*.
- Benzophenonphenylhydrazin, Entst. aus Benzophenonacetoxim *F. Just* 1206 *a*.
- α -Benzoylamidopropionsäure, Entst., Eig. *J. Baum* 307 *R*.
- Benzoylanthranilsäure, Entst. aus α -Phenylechinolin *O. Döbner* u. *W. v. Miller* 1196 *a*.
- Benzoylbenzenylanilidoxim, Entst., Eig., Anal. *H. Müller* 1670 *b*.
- Benzoylbenzoësäure, Deriv. *L. Gresly* 686 *R*.
- β -Benzoyl-*i*-bernsteinsäure, s. a. *C. Bischoff* 95 *a*.
- Benzoylchlorid, Uebf. in Benzoesäureäther dch. Alkohole u. Natronlaugo *E. Baumann* 3218 *b*.
- Benzoylcyanessigäther, Entst., Eig. *Haller* 15 *R*.
- Benzoyldibenzamsäure, Entst. *G. Pellizzari* 254 *R*; Entst. *H. Schiff* 295 *R*.
- Benzoyloëgonin, physiol. Wirkung *R. Stockmann* 463 *R*.
- Benzoylessigäther, Uebf. in Aethylidendibenzoylessigäther dch. Aldehydammoniak *F. Engelmann* 18 *R*.
- Benzoylhyperoxyd, Einw. auf Benzol, Toluol *E. Lippmann* 744 *R*.
- Benzoylmalaminsäure, Entst. aus Diazosuccinaminsäure, Aether *T. Curtius* u. *F. Koch* 2461 *b*.
- Benzoylmesitylen, Uebf. in Phenylmesitylencarbinol *E. Louise* 293 *R*.
- α -Benzoylmesitylensäure, Entst., Eig., Magnesiumsalz *ders.* 64 *R*.
- β -Benzoylmesitylensäure, Entst., Eig., Uebf. in *as*-Dimethylanthrachinon *ders.* 64 *R*.
- Benzoyl- α -naphthylaminimidchlorid, Entst. aus Benzoyl- α -naphthylamin, Eig., Anal. *F. Just* 984 *a*.
- Benzoyl- β -naphthylaminimidchlorid, Entst. aus Benzoyl- β -naphthylamin, Eig., Anal. *ders.* 983 *a*.
- Benzoylphenylsulfamid, Entst. *J. Remsen* u. *A. Palmer* 836 *R*.
- o*-Benzoylphtalsäure, Entst. aus

- α*-Naphthylphenylketon *Rospendowski* 304 R.
- Benzoylsulfinid, Entst., *W. Noyes* 690 R.
- Benzoyltetrametylen-carbon-säure, Const. *W. Perkin* 2559 b.
- Benzoyl-*o*-toluididimidchlorid, Entst. aus Benzoyl-*o*-toluidin, Eig., Anal., Uebf. in Tolybenzenylmalonsäureester *F. Just* 982 a.
- Benzoyl-*m*-toluididimidchlorid, Entst. aus *m*-Toluidin, Eig., Anal. *ders.* 983 a.
- Benzoyl-*p*-toluididimidchlorid, Entst. aus Benzoyl-*p*-toluidin, Eig., Anal., Uebf. in *p*-Tolithbenzenylmalonsäureester *ders.* 679 a.
- Benzoyltoluolsulfamid, Entsteh., *Deriv. J. Remsen u. A. Palmer* 836 R.
- Benzoyltribenzamsäure, Entst. *G. Pellizzari* 254 R.; Entst. *H. Schiff* 295 R.
- Benzoyltrimethylen-carbon-säure, Const. *W. Perkin u. P. Freer* 2564 b.
- Benzylacetessigester-*o*-carbon-säure, Entsteh., Eig. *C. Bülow* 832 R.
- Benzylacetone-*o*-carbon-säure, Entst., Eig. *ders.* 832 R.
- Benzylamin, Entsteh. aus Hydrobenzamid *O. Fischer* 748 a; Uebf. in *p*-Nitrobenzylamin, *p*-Amidobenzylamin *H. Amsel u. A. W. Hofmann* 1284 a; Entst. aus Benzylidenphenylhydrazin *J. Tafel* 1928 b; Entst. aus Benzaldehyd dch. Glycoll *T. Curtius u. G. Lederer* 2462 b; Entst. aus Benzaldoxim *H. Goldschmidt* 3232 b.
- Benzylanhydrobenzamidotoluol, Entst., Eig., Anal., Platinsalz *O. Hinsberg* 2026 b.
- Benzylanilin, Entst. aus Diazobenzolbenzylanilid *R. Friswell u. A. Green* 2036 b.
- Benzylarsinchlorür, Entst., Eig. *A. Michaelis u. U. Paetow* 446 R.
- Benzylarsinverbindungen, *dies.* 446 R.
- Benzylbenzoylamin, Entst. aus Dibenzylhydroxylamin, Eig., Anal., Salze *F. Walder* 1632 a.
- Benzylchlorid, Nitrierung *E. Nölting* 137 a; Uebf. in Dibenzylhydroxylamin *F. Walder* 1626 a; Uebf. in Tribenzylarsin *A. Michaelis u. U. Paetow* 445 R.; Einw. von Zinkstaub *E. Prost* 875 R.
- Benzyleyanid, Uebf. in Phenyl-essigsäure *W. Staedel* 1949 b.
- o*-Benzylidenimid, Entst. aus *o*-Nitrobenzylchlorid, Salze *E. Lellmann u. C. Stieckel* 1611 a.
- p*-Benzylidenimid, Entst. aus *p*-Nitrobenzylchlorid, Salze *dies.* 1612 a.
- Benzylidencollidindicarbon-säure, Entst., Eig., Salze, Uebf. in Lutidintricarbon-säure *W. Epstein* 18 R.; Einw. von Unterchlorigesäure *J. Messinger* 196 a.
- Benzylidendibenzylimid, Entst. aus Hydrobenzimid *O. Fischer* 748 a.
- γ -Benzylidendihydrocollidindicarbon-säure, Entst. aus Zimmtaldehyd dch. Acetessigäther *W. Epstein* 18 R.
- Benzylidendimethyldisulfon, Entst. aus Dithiobenzaldehydessigsäure, Eig. *J. Bongartz* 1935 b.
- Benzylidenhydrazinbenzoösäure, Entst., Eig. *A. Roder* 830 R.
- Benzylidenmenthylurethan, Entsteh., Eig. *M. Arth* 437 R.
- Benzylidenrhodaninoxysulfosäure, Entst., Salze, Nitroderiv. *J. Ginsburg u. S. Bondzynski* 121 a.
- Benzylidenrhodaninsäure, Uebf. in Sulfhydrylzimmtsäure *dies.* 123 a.
- Benzylimidobenzylcarbaminthioäthyl, Entst., Eig., Anal. *C. Reimarus* 2349 b.
- Benzylimidobenzylcarbaminthioamyl, Entst., Eig., Anal. *ders.* 2349 b.
- Benzylimidobenzylcarbamin.

- thiomethyl, Entst. aus Dibenzylthioharnstoff dch. Jodmethyl, Eig., Anal., Salze *ders.* 2348*b*.
- Benzylimidobenzylcarbaminthiopropyl, Entsteh., Eig., Anal. *ders.* 2349*b*.
- Benzylmethylketonsulfosäure, Entst., Eig., Anal. *K. Krekeler* 2625*b*.
- Benzyl-*p*-nitranilin, Entst., Eig., Anal., Nitrosderiv. *R. Meldola* u. *F. Streufeld* 3250*b*.
- p*-Benzylphenol, Uebf. in Benzylphenolsulfosäure, Trinitrobenzylphenol *E. Rennie* 439 *R*.
- o*-Benzylphenolsulfosäure, Entsteh., Eig., Uebf. in Nitrobenzylphenolsulfosäure, Dinitrobenzylphenol *ders.* 439 *R*.
- Benzylphenylhydrazin, Entsteh. aus Natriumphenylhydrazin, Eig. *A. Michaelis* 2451*b*.
- Berbamin, Isolirung, Eig., Salze *O. Hesse* 3193*b*.
- Bernsteinsäure, Schmp., Bildg. des Aethylesters dch. Aethylenbromid aus bernsteinsaurem Kalium *O. Davidoff* 406*a*; Vorkommen in den Pflanzen *H. Brunner* u. *C. Chuard* 598*a*; Zerfall dch. Hitze *Hanriot* 12 *R*; Löslichkeit des Calcium- u. Baryumsalzes *Z. Myczyński* 729 *R*.
- i*-Bernsteinsäure, Löslichkeit des Calcium- u. Baryumsalzes *ders.* 729 *R*.
- Bernsteinsäureäthylenester, *O. Davidoff* 406*a*.
- Beryll, Zus. *S. Penfield* u. *D. Harper* 797 *R*.
- Beryllium, Atomgew. *T. Humpidge* 202 *R*; Trennung von Aluminium *S. Penfield* u. *D. Harper* 797 *R*.
- Berylliumfluorsilicat, Entsteh. *C. Chabrie* 871 *R*.
- Bier, Unters. *E. Bohlig* 321 *R*; Best. des Glycerins *J. Skalweit* 368 *R*; Darst. aus Maisstärke *W. Jebb* 890 *P*.
- Biliansäure, Zus., Salze, Aether *P. Latschinoff* 480*a*; Zus. *F. Mylius* 2008*b*.
- i*-Biliansäure, Entst. aus Cholsäure, Eig., Salze, Aether *P. Latschinoff* 1530*a*.
- Bitterstoff, Entfernung aus Lupinen und anderen Früchten *P. Soltzien* 805 *P*; Einfluss auf Verdauung *M. Tschelzoff* 847 *R*.
- Blei, Verbindung von Platten mit Kesselwänden *E. v. Ritter* u. *C. Kellner* 188 *P*; Gewinnung aus Erzen dch. geschmolzenes Eisen *C. Havemann* 271 *P*; Verkleidung von Kochern und Kesseln *J. u. F. Dougall* 272 *P*; Reinigung, Entsilbern dch. Eisen *G. Lomer* 323 *P*; Verbleiung von Metallen *E. Mühlau* 799 *P*.
- Bleichen von Geweben u. Garnen *W. Mather* 126 *P*; Bohandlung von gechlorten od. geschwefelten Zeugen dch. Wasserstoffhyperoxyd *G. Lunge* 154 *P*; von Textilstoffen *E. Hermite* 472 *P*; von Harzen *E. Behrens* 473 *P*; der Baumwollfaser *Leblois, Piceni & Co.* 723 *P*; Anwendung von Glycerin bei Behandlung mit Chlorkalk *H. Wächter* 723 *P*; dch. Natriumhydroxyd *W. Mather* 863 *P*.
- Bleichlorid, Verh. geg. Kohlenoxyd *A. Bloxam* 9 *R*.
- Bleihyperoxyd, Anal. *P. Ebell* 364 *R*.
- Bleioxyd, Einw. auf Ammoniak *F. Isambert* 477 *R*; *Berthelot* 478 *R*.
- Bleiweiss, Darst. unter Beihülfe elektrischer Erregung *E. Gardner* 192 *P*; Apparat zur Erzeugung des Säuregemisches *E. Gardner* 638 *P*; Darst. aus Bleioxyd dch. Magnesiumacetat *W. Kabel* 638 *P*.
- Blut, Wirkung des Traubenzuckers *P. Albertoni* 70 *R*; Inhalationen von delibrinirtem *S. Fabini* 71 *R*; Unters. über Blutkörperchenzahl u. Hämoglobingehalt *J. Otto* 146 *R*; Kohlensäuregehalt des arteriellen beim Fieber *O. Minkowski* 172 *R*;

- Wesen der Gerinnung *C. Holzmann* 450 R.; Gerinnung, Blutplättchen *C. Schimmelbusch* 462 R.; Zuckergehalt mit Rücksicht auf Ernährung *J. Seegen* 581 R.; gährungsunfähige reduciende Substanzen *ders.* 583 R.; Reaction *Errico de Renzi* 502 R.; Einfluss d. diastatischen Fermente auf Gerinnung *G. Salvioli* 579 R.; Farbstoffe u. deren Zersetzungsproducte *F. Hoppe-Seyler* 606 R.; Eiweisskörper des Serums *G. Kander* 611 R.; Ueberf. in Dünger *v. Stein* 633 P.; Nachweis des Farbstoffs im Harn *C. Rosenthal* 786 R.; spektroskopische Methode zum Nachweis des Farbstoffs *A. Maschek* 854 R.; Nachweis bei Gegenwart von Eisenrost *E. Dannenberg* 854 R.;
- Boden, Best. und Gehalt an Ammoniak *Berthelot* u. *André* 336 R.; *T. Schlösing* 388 R.;
- Borneol, Entst. des inactiven aus Terebonacetat *G. Bouchardat* u. *J. Lafont* 141 R.;
- Borsäure, Best. in Mineralwässern *R. Fresenius* 630 R.;
- Bournonit von Nagyág, Zus. *L. Sjöpöcz* 105a.;
- Brassidinsäure, Entst. aus Erucasäure, Triglycerinäther, Athyläther, Anhydrid, Amid, Anilid *C. Reimer* u. *W. Will* 3321b.;
- Brauerei, Verarbeitung der Nebenproducte, Kräusen- u. Hopfentriebschaum *G. Noback* und *W. Gintl* 227 P.; Brauchbarmachung des Brauwassers *D. Kayser* 475 P.;
- Brechungsvermögen, moleculares, organischer flüssiger Körper von grossem Farbenzerstreuungsvermögen *J. Brühl* 2746b; Einfluss der doppelten Bindungen *J. Thomsen* 2837b; Einfluss der mehrfachen Bindung *J. Brühl* 3103b; von Citraconsäure, Mesaconsäure, Itaconsäure, Chinasäure, Quercit, Campherderivaten, Terpenarten *J. Kanonnikoff* 4 R.; des Fluors *G. Gladstone* 4 R.;
- Brechweinstein, Verh. geg. Säuren u. Basen *Guntz* 650 R.;
- Brom, Bestimmung in organischen Verbindungen *P. Klason* 1910b; Dissociation des Hydrats *H. Bakhuis Roozeboom* 90 R.; Eisenverbindungen als Ueberträger *A. Scheufelen* 95 R.; Austausch zw. organischen und unorganischen Verbdgn. *H. Spindler* 165 R.; Nachweis von freiem durch Naphtol *H. Hager* 178 R.; Nachweis in Bromhydraten von Alkaloiden *A. Weller* 367 R.; Schmelzp. Siedep. *J. van der Plaats* 593 R.; Best. neben Chlor *G. Fortmann* 626 R.; Best. *M. Dechan* 850 R.;
- Bromacetessigsäure, Anilid *L. Knorr* 827 R.;
- Bromacetonitril, Entst., Eig. *L. Henry* 743 R.;
- Bromacetophenon, Einw. von Natriummalonsäureester *W. Kues* u. *C. Paal* 3144b.;
- Bromacethiänon, Entst. aus Dibromthiophen, Eig., Anal., Uebf. in Bromthiophensäure *L. Gattermann* u. *M. Römer* 689a; Entsteh., Eig., Anal., Uebf. in Acethiänonanilid *H. Brunswig* 2891b.;
- β -Bromacrylsäure, Entsteh. aus Propargylsäure *F. Stolz* 541a.;
- ω -Bromäthylacetessigäther, Entst. aus Acetyltrimethylencarbonsäureäther, Eig., Anal., Ueberf. in Acetopropylalkohol *W. Perkin* (jun.) u. *P. Freer* 2565b.;
- Brom-*o*-äthyltoluol, Entst. aus Äthyltoluol, Eig., Anal., Uebf. in Bromtoluylsäure *A. Claus* und *E. Pieszeck* 3088b.;
- Bromamidothymol, Entsteh., Eig. *G. Mazzara* u. *G. Discalzo* 824 R.;
- Bromanilbenzoin, Entst., Eig. *K. Voigt* 595 R.;
- Bromanisolphthaloylsäure, Entst.

- aus Anisophthaloylsäure, Eig. C. *Nourrisson* 2104 b.
- Bromazobenzol, 2 isomere, Entstellung aus Azobenzol *J. Janovsky* 441 R.
- o*-Bromazobenzol, Entst. aus Azobenzol *ders.* u. *L. Erb* 2156 b.
- m*-Bromazobenzol, Entst. aus Azobenzol *dies.* 2157 b.
- p*-Bromazobenzol, Entst. aus Azobenzol *dies.* 2156 b.
- p*-Brombenzoësäure, Aethyläther *K. Ells* 688 R.
- p*-Brombenzoësäuresulfinid, Entst., Eig. *J. Remsen* u. *A. Palmer* 835 R.
- Brombenzol, zweites *F. Fittica* 2632 b; Ueberf. in Triphenylstibin, Diphenylstibinchlorid *A. Michaelis* *A. Reese* 444 R.
- p*-Brombenzoldiodidchlorid, Entst., Eig. *C. Willgerodt* 140 R.
- p*-Brombenzylalkohol, Entst. *K. Ells* 688 R.
- γ -Brombuttersäure, Entsteh. aus γ -Butyrolacton, Eig., Methyläther *L. Henry* 165 R.
- ω -Brombutylketon, Uebf. in Tetrahydropicolin *A. Lipp* 2843 b.
- ω -Brombutylmethylketon, Entst. aus Trimethylenbromid dch. Acetessigäther *W. Perkin* (jun.) 2559 b.
- ω -Brombutylphenylketon, Entst. aus Trimethylenbromid dch. Benzoylessigäther *ders.* 2560 b.
- Bromcampher, Einw. von Phenylhydrazin *L. Balbiano* 553 R.
- p*-Brom-*i*-capronsäure, Entstellung aus *i*-Caprolacton *J. Brecht* 514 a.
- p*-Bromcarbanilsäure, Aether, Entst. aus Carbanilsäureäther *R. Behrend* 395 R.
- Bromchinolin, Entst. aus Propylbromidchinolindibromid oder aus Chinolin, Eig., Anal., Salze, Uebf. in Brompyridindicarbonsäure *A. Claus* u. *F. Collischonn* 2763 b.
- Bromcitronensäure, saures Anilid *A. Michael* 1373 a.
- o*-Bromcumol, Entst. aus *o*-*i*-Propylphenol, Eig. *M. Fileti* 553 R.
- Brom-*ps*-cumol (1, 3, 4, 5), Entst. aus Brom-*ps*-cumolsulfosäure *O. Jacobsen* 1223 a; (6, 1, 3, 4), Entst. aus *ps*-Cumolsulfosäure, Salze, Uebf. in Dinitrobrom-*ps*-cumol, Nitrobrom-*ps*-cumol *W. Kelbe* u. *K. Pathe* 1547 a; Uebf. in Brom-*ps*-cumolsulfosäure *dies.* 1553 a; (2, 1, 3, 4), Entst., aus Brom-*ps*-cumolsulfosäure, Eig., Anal., Uebf. in Dinitrobrom-*ps*-cumol, Tetramethylbenzol, Brom-*ps*-cumolsulfosäure *dies.* 1551 a.
- Brom-*ps*-cumolsulfosäure, Entst. aus *ps*-Cumol, Eig., Salze, Amid, Uebf. in *ps*-Cumolsulfosäure *O. Jacobsen* 1218 a; isomer, Entsteh. aus Dibrom-*ps*-cumolsulfosäure, Salz, Amid, Uebf. in Brom-*ps*-cumol *ders.* 1223 a; (2, 1, 3, 4, 6) Entst. aus *ps*-cumolsulfosäure, Eig., Anal., Salze, Amid, Ueberf. in (1, 2, 3, 4) Brom-*ps*-cumol *W. Kelbe* u. *K. Pathe* 1548 a; (6, 1, 3, 4, 5) Entst. aus Brom-*ps*-cumol, Eig., Salze, Amid, Uebf. in *ps*-Cumolsulfosäure *dies.* 1555 a.
- Bromcyan, Polymerisation *E. Mulder* 546 R.
- (3)-Brom-*p*-cymol, Entst. aus *p*-Cymolsulfosäure, Uebf. in Sulfosäuren *dies.* 2165 b.
- α -Brom-*m-i*-cymol, Entst., Siedep. *W. Kelbe* u. *N. v. Czarnomski* 751 R.
- β -Brom-*m-i*-cymol, Entsteh., Eig. *dies.* 751 R.
- Bromcymolsulfosäure, Entst. aus Cymidinsulfosäure, Baryumsalz, Uebf. in Cymolsulfosäure *O. Widman* 248 a.
- α -Brom-*p*-cymol-*m*-sulfosäure, Entsteh. aus Brom-*p*-cymol, Salze, Amid, Uebf. in *p*-Cymol-*m*-sulfosäure *W. Kelbe* u. *M. Koschnitzky* 1732 a.
- β -Bromcymolsulfosäure, Entst. aus *p*-Cymolsulfosäure, Salze, Amid *dies.* 1730 a.

- α -Brom-*m-i*-cymolsulfosäure, Eig., Salze, Amid *W. Kelbe u. N. v. Czarnomski* 750 R.
- β -Brom-*m-i*-cymolsulfosäure, Salze, Amid *dies.* 750 R.
- (2)-Brom-*p*-cymolsulfosäuren, *A. Claus u. A. Christ* 2163 a.
- Bromdiphensäure, Entst. aus Diphensäure, Eig., Anal., Salze, Aether, Dibromid, Uebf. in Bromphenylketon *A. Claus u. M. Erler* 3150 b.
- Bromhydrat, Dissociation *J. van't Hoff* 281 R.
- Bromhydrochinolin, Entst., Eig., *H. Endemann* 27 R.
- Bromhydrothymochinon, Entst., Eig., *G. Mazzara u. G. Discalzo* 824 R.
- Bromide, Erkennung dch. Carbamate *H. Fenton* 363 R.
- Bromisatin, Ueberf. in Nitrobromisatin *R. Dorsch* 65 R.
- Bromisatosäure, Entst. aus Isatosäure, Eig. *ders.* 65 R.
- β -Brom- α -jodaerylsäure, Entst. aus Propargylsäure dch. Bromjod *F. Stolz* 536 a.
- β -Bromlävulinsäure, Ueberf. in α - β -Diacetylglutarsäure *L. Knorr* 47 a.
- Brommaleinsäure, saures Anilid, Uebf. in Phenylamidomaleinsäureanil *A. Michael* 1373 a.
- Brommesitylalkohol, Entst., Eig. *J. Schramm* 214 a.
- p*-Brommesitylenbromid, Entst. aus Mesitylen, Eig., Uebf. in Brommesitylalkohol *ders.* 213 a.
- Brommesitylenglycol, Entst., Eig., Uebf. in Bromvitinsäure *M. Colson* 25 R.
- Brommesityllepidon, Entst., Eig., *L. Knorr* 828 R.
- Brommethylthiophen, Entst. aus Aethylthiophen, Acetylierungsversuche *R. Demuth* 684 a.
- α -Bromnaptalin, Entst. *L. Roux* 441 R.
- β -Bromnaphthalin, Entst., Eig. *ders.* 441 R.
- β -Brom- β -naphtochinon, Eig. *Th. Zincke* 2495 b.
- Bromnaphtolacton, Entsteh. aus Naphtolacton, Eig., Anal. *A. Ekstrand* 1139 a.
- Bromnaphlostyryl, Entsteh. aus Bromnitronaphtoösaure, Eig., Anal. *ders.* 1136 a.
- Bromnaptylmethylketon, Entst. Eigensch. *O. Pampel u. G. Schmidt* 2898 b.
- Brom- α -naphtylphenylketon, Entst. aus Naphtylphenylketon, Uebf. in Dinitrobrom- α -naphtylphenylketon; Sulfosäure *K. Elbs u. G. Steinicke* 1966 b.
- β -Brom- α -naphtylphenylketon, Entst., Eig., *Rospendowski* 304 R.
- Brom- α -naphtylphenylketon-sulfosäure, Entsteh., Eig., Salze *K. Elbs u. G. Steinicke* 1967 b.
- Bromnitroanthranilsäure, Entst. Eig. *R. Dorsch* 66 R.
- m*-Bromnitrobenzol, Entsteh. aus Nitrobenzol *A. Scheufelen* 95 R.
- Bromnitronaphthalin, Entst. dch. Eisenbromid *ders.* 96 R.
- α -Brom- α -nitro- α -naphtoösaure, Entst. aus Bromnaphtoösaure (Schmelzpunkt 260°), Uebf. in Bromnaphthostyryl *A. Ekstrand* 1135 a.
- o*-Brom-*p*-nitro-*o-i*-propylphenol, Entst., Eig. *M. Filici* 552 R.
- p*-Brom-*o*-nitro-*o-i*-propylphenol, Entst., Eig. *ders.* 552 R.
- Bromnitrosothymol, Entst., Eig. *G. Mazzara u. G. Discalzo* 824 R.
- Bromnitrothymol, Entst., Eig. *dies.* 824 R.
- α -Brom-*m*-nitrotoluol, Entst. dch. Eisenbromid *A. Scheufelen* 96 R.
- o*-Brom-*p*-nitrotoluol, Entst. dch. Eisenbromid *ders.* 96 R.
- Bromoethylbenzol, Entst. aus Octylbenzol, Eig. *E. v. Schreinitz* 642 a; *F. Ahrens* 2719 b.

- Bromoxychinaldin, s. a. *L. Knorr* 828 R.
- Bromoxylopidin, Entst., Eig. ders. 828 R.
- Bromphenol, viertes, *F. Fittica* 2632 b; sogen. viertes, *A. Hand* 687 R.
- Bromphenylenketon, Entst. aus Bromdiphenensäure, Eig. *A. Claus* u. *M. Erler* 3155 b.
- p*-Bromphenyltribromthiophen, Entst. aus α -Phenylthiophen, Eig., Anal. *W. Kues* u. *C. Paul* 3143 b.
- Bromphtalid, Entsteh. aus Phtalid, Eig., Ueberf. in Phtalaldehydsäure *S. Racine* 778 a.
- Bromphtalsäure, Const. der Isomeren *G. Stallard* 248 R.
- α -Bromphtalsäure, Entsteh. aus Dibromnaphthalin *J. Guareschi* 135 a.
- Brompropionylpropionsäure, Aether, Entsteh., Eig. *A. Israel* 99 R.
- β -Brompropylbenzol, Entst., Eig., *R. Meyer* 597 R.
- Brom-*o-i*-propylphenol, Entst. Eig., Uebf. in Brom-*o-nitro-o-i*-propylphenol *M. Fileri* 552 R.
- Brompyridindicarbonsäure, Entsteh. aus Bromchinolin, Eig., Anal. *A. Claus* u. *F. Collischonn* 2767 b.
- β -Brompyroschleimsäure, Salze, Aethyläther *H. Hill* u. *C. Sanger* 241 R.
- δ -Brompyroschleimsäure, Salze, Aethyläther, Tetrabromid, (Ueberf. in Tribrompyroschleimsäure) *dies.* 241 R.
- Bromsäure, Verwendung des Natriumsalzes in der Maassanalyse *Kratschmer* 39 R.
- Bromthiophensäure, Entsteh. aus Bromacetothiänon, Eig., Anal. *L. Gattermann* u. *M. Römer* 690 a.
- m*-Bromtoluolsulfamid, Oxydation *W. Noyes* u. *C. Walker* 691 R.
- p*-Bromtoluolsulfamid, Uebf. in *p*-Brombenzoesäuresulfimid *J. Remsen* u. *A. Palmer* 835 R.
- Brom-*o*-toluylsäure, isomer. Entst. aus Brom-*o*-äthyltoluol, Eig., Anal. *A. Claus* u. *K. Pieszeck* 3088 b.
- Bromthymochinon, Entst, Eig. *G. Mazzara* u. *G. Discalzo* 824 R.
- Bromumbelliferon, Methyläther, Aethyläther *W. Will* und *P. Beck* 1782 a.
- Bromuvitinsäure, Entst. *M. Colson* 25 R.
- Brom-*m*-xylidinsulfosäure, Entsteh. aus *m*-Xylidinsulfosäure, Eig., Anal. *E. Nötling* u. *O. Kohn* 140 a.
- Brom-*p*-xylidinsulfosäure, Entsteh. aus *p*-Xylidinsulfosäure, Eig., Kaliumsalz *dies.* 143 a.
- Brom-*p*-xylolsulfosäure, (2, 1, 3, 5), Entst. aus *p*-Xylidinsulfosäure, Eig., Salze, Chlorid, Amid *dies.* 141 a.
- o*-Brom-*m*-xylol-*p*-sulfosäure, Entst. aus *m*-Xylidinsulfosäure *dies.* 139 a.
- β -Brom-*o*-xylol-*p*-sulfosäure, Entst. aus *o*-Xylolsulfosäure *W. Kelbe* u. *H. Stein* 2138 b.
- α -Bromzimmtsäure, Ueberf. des Aethers in Benzoyläthers *A. Michael* u. *G. Browne* 1392 a.
- β -Bromzimmtsäure, dritte Isomere, Entst. aus Phenylpropionsäure, Eig., Uebf. in Tribromhydrozimmtsäure, *dies.* 1378 a; s. u. *E. Ertenmeyer* 1936 b.
- Bronzefarben mit Hochglanz *F. Lehner* 192 P.; Darst. von druckrechter *F. Dietze* 193 P.
- Brucein, Ueberf. in Nitrocrucin *A. Hansen* 520 a.
- Buntfeuermasse, *C. Schmidt* 73 P.
- Butan- ω_2 - ω_2 -tetracarbonsäure, Entst. aus Natriummalonsäureäther durch Aethylenbromid, Eig., Anal., Aether, Uebf. in Adipinsäure, Tetramethylen-tetracarbonsäure *W. Perkin* (jun.) 2039 b.
- Butin, Ident. mit Pyrrolylen, Tetrabromide *G. Ciamician* u. *G. Magnaghi* 569 a.

- Butter, spez. Gewicht bei 100°
Wolkenhaar 370 R.; *E. Königs*
370 R.; Anal., Ranzigwerden *E.*
Duclaux 399 R.; Unterscheidung
von Natur- und Kunstbutter *C. Vir-*
chow 854 R.; Entf. von Luft aus
ausgeschleudertem Rahm *W. Wüsten-*
berg 864 P.
- Buttersäure, trockene Destill. des
Silbersalzes *F. Iwig* und *O. Hecht*
240a; Reinigung im Grossen *A.*
Bannow 2552b; Uebf. in α -Thiodi-
buttersäure *J. Lovén* 135 R.
- i*-Butylalldoxim, Uebf. in *i*-Butyl-
amin *H. Goldschmidt* 3233b.
- i*-Butylalkohol, Einw. von Aldehyd
und Salzsäure *A. Claus* u. *E. Trainer*
3007b.
- m-i*-Butylbenzoösäure, Entst. aus
m-i-Butyloluol, Eig., Silbersalz, Amid,
Nitroderiv. *W. Kelbe* u. *G. Pfeiffer*
1725a.
- p-i*-Butylbenzoösäure, Entsteh.
aus *p-i*-Butyloluol, Eig., Anal.,
Silbersalz, Amid, Uebf. in Nitro-*p-*
i-butylbenzoösäure *dies.* 1725a.
- i*-Butyldiphenylglyoxalin, Ent-
steh. aus Benzil, Eig. *F. Japp* u.
P. Wynne 600 R.
- i*-Butylen, Einw. von Jodwasserstoff
M. Scheschukow 544 R.
- i*-Butyllutidin, Entsteh., Eig. *F.*
Engelmann 18 R.
- i*-Butyllutidindicarbonsäure,
Entst. aus Acetessigäther, Eig., Aether
ders. 17 R.
- i*-Butylphosphinsäure, Entst. *W.*
Fossek 237 R.
- Butyramido benzoösäure, Entst.,
Eig. *H. Schiff* 295 R.
- γ -Butyrolacton, Entstehung aus
 γ -Chlorbuttersäure, Eig. *L. Henry*
13 R.; Ueberführung in γ -Brom-
buttersäure, γ -Jodbuttersäure *ders.*
165 R.
- Butyron, Uebf. in Aethyldipropyl-
carbinol deh. Aethyljodid und Zink
A. Tscheboturew u. *A. Saytzev* 59 R.;
in Methyldipropylcarbinol deh. Mo-
thyljodid *A. Gortalew* u. *A. Saytzev*
60 R.; in Dipropylcarbinol *D. Usti-*
now u. *A. Saytzev* 61 R.
- i*-Butyron, Einw. von Acetylchlorid
auf das Acetoxim *V. Meyer* u. *A.*
Warrington 1613a.
- i*-Butyrothiënon, Entst. aus Thio-
phen, Eig., Anal., Oxim *K. Krekeler*
674a.
- i*-Butyrothiënon-sulfosäure, Ent-
steh. aus *i*-Butyrothiënon, Eig., Salz,
Phenylhydrazinderiv. *ders.* 2627b.

C.

- Cacao, Erstarrungstemperatur der
Butter, Uebf. in Fettsäure *C. Dubois*
u. *L. Padé* 208 R.
- Cadaverin, Ident. mit Pentamethylen-
diamin *A. Ladenburg* 2585b.
- Cadmium, Trennung von Zink deh.
Elekrolyse *S. Eliasberg* 39 R.; Tren-
nung von Kupfer, Zink, Cobalt *A.*
Carnot 266 R.; 364 R.; Trennung
von Kupfer, Best. *L. Backelandt*
465 R.
- Cadmiumsulfat, basisches Salz
Athanasesco 660 R.
- Cäsiumchlorid, Wirkungen auf
den quergestreiften Muskel des Fro-
sches *E. Harnack* und *E. Dietrich*
171 R.
- Cäsiumnitrit, Doppelsalz mit Co-
baltnitrit *T. Rosenblatt* 2531b.
- Caffeïn, physiologische Wirkung *W.*
Filchne 617 R.
- Calamin, Isolirung aus Kalmuswurzel
H. Thoms 557 R.
- Calcium, Entdeckung neben Stron-
tium *C. Bloxam* 709 R.; Trennung
von Strontium deh. Ammoniak und
Arsensäure *ders.* 811 R.
- Calciumcarbonat, Dissociation *H.*
Le Chatelier 429 R.; 478 R.; Darst.
von alkalifreiem *C. Heyer* 887 P.
- Calciumnitrat, Const. nach seiner
Dampfspannung bei gewönl. Temp.
W. Müller-Erzbach 2874b.

- Calciumoxyd, Löslichkeit in Wasser *A. Goldammer* 92 R.
- Calciumselenid, Eig. *C. Fabre* 523 R.
- Calciumsulfat, Behandlung mit Chloralkalien und Magnesia *A. Vogt* u. *A. Figge* 189 P.
- Calciumsulfid, Entst. von violett fluorescirendem *A. Verneuil* 739 R.
- Calciumsulfit, Darst. concentrirter Lösung *J. Kynaston* 124 P.; Darst. aus Fabrikationsrückständen der Industrie der Alkalien *ders.* 324 P.
- Calorimeter zur Best. des Wärmewerths der Steinkohlen *W. Alexejew* 1557a; Berechnung der Beobachtungen mit Bunsens' Eis- *L. Boltzmann* 200 R.
- Camphenol, Entst. *G. Bouchardat* u. *J. Lafont* 209 R.
- Camphenyldiphenyldihydrazin, Entst. aus Bromcampher, Eig. *L. Balbiano* 554 R.
- Campheroxim, Reduction *H. Goldschmidt* 3232b.
- Camphocarbonsäure, Aether, Entsteh. *A. Haller* 682 R.
- Campholo, Isomere *ders.* 699 R.
- Camphophenylhydrazin, Verh. geg. Salzsäure *L. Balbiano* 553 R.
- Camphylamin, Darst. aus Campheroximanhydrid, Eig., Salze, Benzoylderiv. *H. Goldschmidt* u. *L. Schult-hoff* 708a.
- Camphyldithiocarbaminsäure, Entst., Salze *dies.* 713a.
- Camphylyphenylthioharnstoff, Entst., Eig., Anal. *dies.* 712a.
- Cantharon, Entst. aus Cantharidin *J. Piccard* 1406a.
- Cantharidinsäure, Uebf. in Cantharidin, Salze, Dimethyläther *B. Homolka* 1083a.
- Cantharidoxim, Entst., Eig., Anal., Silbersalz, Methyläther *ders.* 1084a.
- Cantharoximsäure, Entsteh., Eig., Anal. *ders.* 1087a.
- Cantharsäure, Darst. aus Cantharidin, Methyläther, Condens. mit Dimethylanilin *ders.* 1086a; *J. Piccard* 1404a.
- Capramidoxim, Entst., Eig., Anal., Salze, Essigsäure-, Benzoësäure-, Aethyläther, Uebf. in Capronylcapramidoxim, Carbonyldicapramidoxim, Chloraladdition *O. Jacoby* 1500a.
- i*-Caprolacton, Uebf. in γ -Chlor-*i*-capronsäure, γ -Brom-*i*-capronsäure *J. Bredt* 514a.
- Capronitril, Uebf. in Capramidoxim *O. Jacoby* 1500a.
- Capronsäure, Electrolyse mit Wechselströmen *E. Drechsel* 594 R.
- Capronylcapramidoxim, Entst., Eig., Anal. *O. Jacoby* 1504a.
- Carbacetessigäther, identisch mit *i*-Dehydracetsäureäther *N. Polonowska* 2402b.
- Carbaminsäure, pharmakologische Wirkungen und therapeutische Anwendung einiger Ester *O. Schmiedeberg* 579 R.
- Carbanilsäure, Uebf. in *p*-Bromcarbanilsäure, *p*-Nitrocarbanilsäure *R. Behrend* 395 R.; Einwirkung von Schwefelsäure auf Methyläther *W. Hentschel* 820 R.
- Carbodibenzamid, Entsteh., Eig. *H. Schiff* 253 R.; 295 R.
- α -Carbodinaptylimid, Entsteh. aus α -Dinaptylthioharnstoff, Eig., Anal. *A. Huhn* 2404b.
- β -Carbodinaptylimid, Entsteh. aus Dinaptylthioharnstoff, Eig., Anal., Uebf. in β -Dinaptylharnstoff *ders.* 2406b.
- Carbonisirung dch. Verwendung directen Dampfes *Rudolph* u. *Kühne* u. *M. Iwand* 422 P.; von Faserstoffen zur continuirlichen Entfärbung und Filtration von Flüssigkeiten *P. Fließbach* 884 P.
- Carbonyldicapramidoxim, Entst. aus Capramidoxim durch Phosgen, Eig., Anal. *O. Jacoby* 1505a.

- Carbophenyl-*o*-tolylimid, Entst. aus Phenyl-*o*-tolylthioharnstoff, Eig., Anal., Uebf. in *as*-Phonylditolyguanidin *A. Huhn* 2410*b*.
- Carbophenyl-*p*-tolylimid, Entst. aus Phenyl-*o*-tolylthioharnstoff, Eig., Anal., Uebf. in *as*-Diphenyl-*p*-tolylguanidin *ders.* 2407*b*.
- Carbopyrrolglyoxylsäure, Entst. aus Methylpyrrolmethylketon, Uebf. in Pyrroldicarbonsäure *dies.* 1412*a*; Entst. aus Pyrrolendimethyldiketon, Eig., Anal. *G. Ciamician* u. *P. Silber* 1957*b*.
- α -Carbopyrrolsäure, Ueberf. in Dinitropyrrol *dies.* 1080*a*.
- Carbostyryl, Entst. aus Chinolin deh. unterchlorigo Säure *A. Einhorn* u. *R. Lauch* 53*a*; Entst. aus Chinolin *E. Erlenmeyer* u. *J. Rosenhek* 489*a*; Uebf. in Tetrahydrocarbostyryl *L. Knorr* u. *C. Klotz* 3302*b*.
- Carbo-*o*-toluylendiphenyltetramin, Entst. aus Diphenylharnstoff deh. *o*-Toluylendiamin, Eig., Salze *C. Dahm* u. *K. Gasiorowski* 3057*b*.
- Carbo-*o*-toluylendi-*p*-tolyltetramin, Entst., Eig., Anal. *dies.* 3059*b*.
- Carboxäthylurethan, Entst. aus Kaliumcyanat durch Choroamonsäureäther, Eig. *Wurtz* u. *Henninger* 207 *R*.
- α -Carboxy- β -acetylglutarsäure, Entst. aus β -Chlorlävulinsäure deh. Malonsäure, Eig., Anal., Uebf. in β -Acetylglutarsäure *M. Conrad* u. *M. Guthzeit* 44*a*.
- Carboxylgruppe, Einführung in aromatische Kohlenwasserstoffe deh. Diphenylharnstoffchlorid und Aluminiumchlorid *E. Lellmann* u. *O. Bonhöffer* 3231*b*.
- Carotin, Zus. *A. Arnaud* 492 *R*.
- Carvacrol, Entsteh. aus Carvol, Aethyläther, Benzoyl-, Acetylderiv., Ueberf. in Carvacrotinaldehyd *S. Lustig* 11*a*; Uebf. in Oxy-*i*-propylsalicylsäure *B. Heymann* u. *W. Koenigs* 3309*b*.
- p*-Carvacrotinaldehyd, Entst. aus Carvacrol, Eig. *S. Lustig* 14*a*.
- p*-Carvacrotinsäure, Entst., Eig., Anal. *ders.* 16*a*.
- Carvylamin, Entst. aus Carvoxim *H. Goldschmidt* 3232*b*.
- Cascara Sagrada, Wirkung auf Absonderung der verdauenden Säfte *M. Tschelzoff* 175 *R*.
- Casein, Best. deh. Schwefelsäure *J. Frenzel* u. *T. Weyl* 72 *R*.; Best. von Schwefel *O. Hammarsten* 110 *R*.; *W. Loew* 218 *R*.; Fällung durch Magnesiumsulfat *J. Biedert* 115 *R*.
- Catechu, Isolirung von Farbstoff u. Gerbstoff *E. Ziegler* 804 *P*.
- Cathartinsäure, Zus. *R. Stockmann* 71 *R*.
- Celluloid, Darst. *T. Best* 126 *P*.
- Cellulose, Bedeutung der Gährung für die Ernährung der Thiere *W. Henneberg* u. *F. Stohmann* 458 *R*.; Darst. aus Palmkernen, Uebf. in Nitrocellulose *Deutsche Sprengstoff-Actienges.* 636 *P*.; Einw. von Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen *M. König* u. *S. Schubert* 748 *R*.; Gährung unter Bildung von Methan u. Kohlensäure *F. Hoppe-Seyler* 766 *R*.; 879 *R*.; Verh. im Organismus der Herbivoren *B. Schütze* u. *E. Flechsig* 878 *R*.
- Cement, Portland, Darst. *W. Smith* 125 *P*.; *W. Margetts* 125 *P*.; Darst. von porösen Körpern *E. Matthes* u. *Weber* 225 *P*.; Brennen d. Mischungen unter Einführung derselben als Brei in den Ofen *W. Joy* 273 *P*.; Erhärtung deh. krystallisirte Kieselsäure *C. Levoir* 484 *R*.; Wesen der Hydraulicität *E. Michel* 538 *R*.
- Centrifugalmaschine, elektrische, für Laboratorien *A. Watt* 11 *R*.
- Cerealien, Vorkommen der verschiedenen Zuckerarten in keimenden und nicht keimenden *C. O'Sullivan* 138 *R*.

- Cerealine, Darst. aus Mais *J. Gent* 155 *P.*
- Ceritthone von Hainstadt bei Seligenstadt, Anal. *J. Strohecker* 1099 *a*, *A. Schertel* 1368 *a*.
- Cerium, Wolframate u. Molybdate *A. Cossa* 536 *R.*
- Ceriumoxyde, Anwdg. *J. Strohecker* 234 *R.*
- Ceriumwolframat, Darst. *A. Cossa* 482 *R.*
- Cetyljodid, Uebf. in Hexadecylbenzol *F. Krafft* 2983 *b*.
- Chelidoninsäure, *E. Schmidt* 705 *R.*
- Chelidonsäure, Ident. mit Jervusäure *ders.* 704 *R.*
- China bicolor, Unters. *O. Hesse* 702 *R.*
- Chinaldin, Einw. von Chloral *W. v. Miller* u. *J. Spady* 130 *a*; *A. Einhorn* 904 *a*; Uebf. in Chinolylaldehyd *Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning* 801 *R.*
- Chinidin, Farbenreaction *A. Weller* 367 *R.*
- Chinin, Krystallwasser *F. Fletscher* 29 *R.*; Verh. des Sulfats *O. Hesse* 351 *R.*; Gehalt an Cinchonidin im Sulfat des Handels *A. Countley* 351 *R.*; Reaction *A. Weller* 367 *R.*; Hydrat *Flückiger* 449 *R.*; *O. Hesse* 419 *R.*; Sulfat *ders.* 449 *R.*; optische Untersuchung des schwefelsauren *D. Hooper* 853 *R.*
- Chinolin, Einw. von unterchloriger Säure *A. Einhorn* u. *R. Lauch* 53 *a*; *E. Erlenmeyer* u. *J. Rosenhek* 489 *a*; Uebf. in Bromchinolin *A. Claus* u. *F. Collischonn* 2765 *b*; Ueberf. in α - und γ -Aethylchinolin, Diäthylchinolin *L. Reher* 2996 *b*; Entst. aus Methylketol *G. Ciamician* 3028 *b*; Entst. von Deriv. aus aromatischen Amidokörpern durch Aldehyde und Ketone *Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüning* 326 *P.*; Uebf. in α - α -Dichinolin *H. Weidel* und *Gilser* 757 *R.*
- i*-Chinolin, Entst. aus Hippursäure *L. Rügheimer* 1169 *a*; Entst. aus Dichlor-*i*-chinolin *S. Gabriel* 1656 *a*, 2361 *b*, 1656 *a*; Oxydation *S. Hoogewerff* u. *W. van Dorp* 27 *R.*
- Chinolin- α -acrylsäure, Entst. aus Chinaldin *deh. Chloral W. v. Miller* u. *J. Spady* 130 *a*; *A. Einhorn* 904 *a*.
- Chinolinearbonsäure, 6 isomere, Entst. aus α -Amidophtalsäure, Eig. *M. Tortelli* 548 *R.*
- Chinolin-*m*-carbonsäure, Entst. aus Toluchinolin, Eig., Krystfm. *Zd. Skraup* u. *P. Brunner* 442 *R.*; *M. Tortelli* 548 *R.*; 755 *R.*
- α - α -Chinolinearbonsäure, Schmp. *O. Fischer* u. *H. van Loo* 2473 *b*; Entst. aus Amidoterephtalsäure, Eig., *Zd. Skraup* u. *P. Brunner* 443 *R.*
- Chinolinearbonsäuren, Verh. geg. Eisenvitriol *Zd. Skraup* 758 *R.*
- α -Chinolindicarbonsäure, Entst. aus Amidoterephtalsäure, Eig., Salze, Ueberf. in Chinolinearbonsäure *dies.* 443 *R.*
- α -Chinolindisulfosäure, Entst. aus Chinolinsulfosäure, Eig., Anal., Salze, Uebf. in α -Oxychinolinsulfosäure, α -Dioxychinolin *W. La Coste* u. *F. Vateur* 995 *a*.
- β -Chinolindisulfosäure, Entst. aus Chinolinsulfosäure, Eig., Anal., Ueberf. in β -Oxychinolinsulfosäure, Salze *dies.* 998 *a*.
- Chinolinpropylbromid, Entst., Eig., Doppelvbdg. mit Chloroform *A. Claus* u. *F. Collischonn* 2502 *b*; Dibromid, Dichlorid, Dijodid, Tetrajodid, *dies.* 2505 *b*.
- Chinolinpropylchlorid, Entst., Eig., Dibromid, Dijodid, Dichlorid, Tetrajodid *dies.* 2504 *b*.
- Chinolinpropyljodid, Entst., Eig., Vbdg. mit Chloroform, Dijodid, Dibromid, Dichlorid, Tetrabromid, Tetrajodid, Tetrachlorid *dies.* 2503 *b*.

- Chinolinsäure, Schmp. *dies.* 2767*b*.
 Chinolin-*p*-sulfonäthyl, Additionsproduct m. Jodjodkalium, Brombromkalium, Quecksilberchlorid *A. Claus* u. *P. Stegelitz* 922*a*.
 Chinolin-*p*-sulfonbenzylbetaïn, Entst., Eig., Anal., Kryst., Doppelverbindung mit Jodjodkalium *dies.* 920*a*.
 Chinolinsulfosäure, Ueberf., in Chinolindisulfosäure *W. La Coste* u. *F. Valeur* 995*a*.
 Chinolin-*o*-sulfosäure, Vorh. gegen Halogenalkyle, Sulfochlorid *A. Claus* *P. Küttner* 2882*b*; Uebf. in Tribromchinolin, *o*-Nitrochinolindies. 2882*b*.
 Chinolin-*p*-sulfosäure, Doppelverbindung mit Jodjodkalium *A. Claus* und *P. Stegelitz* 923*a*; Uebf. in Dibromchinolin *A. Claus* u. *P. Küttner* 2884*b*.
 Py-1-Chinolylacetaldehyd, Entsteh. aus Py-1-Chinolyl- α -oxypropionsäure, Anal., Salze *A. Einhorn* 908*a*; Darst. aus Chinaldin deh. Chlor *Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning* 801 *R*.
 Py-1-Chinolyl- α -oxypropionsäure, Entst. aus Trichlor- α -oxypropylchinolin, Eig., Anal., Ueberf. in Py-1-Chinolylacetaldehyd *A. Einhorn* 906*a*.
 Chinon, Darst. *R. Nietzki* 1467*a*; Ueberführung in Acetylchlorhydrochinon, Pyrocatechinon, Pyrogallochinon (Purpurogallol), Phlorochinon *P. de Clermont* u. *P. Chautard* 395 *R*.; Uebf. in Hydrochinon deh. Licht *G. Ciamician* 551 *R*.
 Chinondihydrodicarbonsäure, s. *a. p.*-Dioxyterephthalsäure *A. Baeyer* 428*a*; Const. des Esters *F. Herrmann* 2229*b*; Mischkrystalle mit Succinylbernsteinsäureester *ders.* 2235*b*.
 Chinontetracarbonsäure, Entst. aus Azopyromellithsäure, Eigensch., *Berichte d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XIX.*
 Aether, Uebf. in Hydrochinontetracarbonsäure, *p*-Dikotohexamethylen-tetracarbonsäure *J. Nef* 517*a*.
 Chitin, angebliche Löslichkeit *C. Kruckenberg* 880 *R*.
 Chlor, Best. in organischen Verbindungen *P. Klason* 1910*b*; Einf. in organ. Verbdgn. durch Phosphorpentachlorid *A. Colson* u. *H. Gautier* 24 *R*.; Zers. des Chlorwassers im Sonnenlicht *A. Popper* 49 *R*.; *L. Pebat* 49 *R*.; Nachweis von freiem durch Naphtol und Schwefelsäure *H. Hager* 116 *R*.; Austausch zw. organischen und anorganischen Verbindgn. *H. Spindler* 165 *R*.; Nachweis von freiem deh. Naphtol *H. Hager* 178 *R*.; Löslichkeit von Silberchromat in Wasser bezw. Best. nach *Mohr* *H. Kaemmerer* 178 *R*.; Löslichkeit in Chromoxychlorid *W. Bakhuis-Roozeboom* 196 *R*.; Ofen zur Darst. auf trockenem Wege *Solvay & Co.* 272 *P*. Darst. aus Calciumchlorid *T. Twynam* 419 *P*.; Best. neben Brom *G. Fortmann* 628 *R*.; Best. *M. Dechan* 850 *R*.
 Chloraceton, Darstellung *S. James* 101 *R*.
 Chloracethiänon, Entsteh. aus Chlorthiophen, Eig., Anal., Phenylhydrazid, Uebf. in Chlorthiophensäure *L. Gattermann* u. *M. Römer* 694*a*.
m-Chlor-*p*-acetylolid, Schmelzp. *E. Bellmann* u. *C. Klotz* 168 *R*.
 β -Chloräthylsulfonchlorid, Uebf. in Aethansulfonimid *W. James* 602 *R*.
 Chloral, Einwirk. von Chlor durch Sonnenlicht *H. Gautier* 13 *R*.; Verbindg. mit Resorcin *H. Causse* 691 *R*.; Einw. des Thiobenzamids *M. Spica* 322 *R*.
 Chloraläthylalkoholat, Dampfdichte *W. Ramsay* u. *S. Young* 808 *R*.
 Chloralhydrat, Verbdg. mit Phosphorwasserstoff *J. de Girard* 485 *R*.

- o*-Chlor-*m*-amidobenzoësäure, Entst. aus *m*-Diazobenzoësäureimid, Eig. *P. Griess* 316*a*.
- p*-Chlor-*m*-amidobenzoësäure, Entst. aus *m*-Diazobenzoësäureimid, *ders.* 315*a*.
- o*-Chlor-*p*-amidophenol, Entst., Salze *A. Kollrepp* 691*R*.
- Chloramidophenolsulfosäure, Entsteh. aus Chlorechinonchlorimid, Eig., Salze, Diazoverbdg. *ders.* 692*R*.
- Chloramidothymol, Uebf. in Farbstoff durch Chloranil oder Dichlorthymochinon *J. Sutkowski* 2314*b*.
- o*-Chloranilin, Uebf. in Dichlor-*p*-rosanilin dch. *p*-Toluidin *K. Heumann* u. *T. Heidlberg* 1990*b*.
- Chloranthrachinon, Entsteh., Eig. *A. Rée* 695*R*.
- m*-Chloranthrachinon, cf. *C. Gräbe* u. *A. Rée* 603*R*.
- Chloranthranilsäure, Entst., Eig. *R. Dorsch* 66*R*.
- p*-Chlorazobenzol, Entstehung aus *p*-Amidoazobenzol, Eig., Anal., Uebf. in Chlor-*p*-hydrazobenzol *K. Heumann* u. *E. Mentha* 1686*a*; Uebf. in Chlorbenzidin, Nitrochlorazobenzol, Chlorazobenzolsulfosäure *ders.* 2969*b*.
- p*-Chlorazobenzol-*p*-sulfosäure, Entst. aus *p*-Chlorazobenzol, Eig., Anal., Salze, Chlorid *ders.* 2971*b*.
- Chlor-*p*-azotoluol, Entsteh. aus Amidoazotoluol, Eig., Anal. *E. Mentha* 3026*b*.
- p*-Chlorbenzaldehyd, Uebf. in Tetramethyldiamidodiphenyl-*p*-chlorphenylmethan, Tetraäthyldiamidodiphenyl-*p*-chlorphenylmethan *A. Kaeswurm* 742*a*.
- Chlor-*i*-benzalphtalimidin, Entsteh. aus Methoxyphenylchlor-*i*-chinolin, Eig., Analyse *S. Gabriel* 2358*b*.
- Chlorbenzamid, Entst. aus Benzamid, Eig., Anal. *G. Bender* 2274*b*.
- m*-Chlorbenzolazodimethylanilin, Entst. aus Dimethylanilin dch. Chloranilin, Eig., Anal., *W. Staedel* u. *H. Bauer* 1955*b*.
- β -Chlorbenzoylbenzoësäure, Entsteh. aus Chlorphtalsäure, Eig. *A. Rée* 695*R*.
- Chlorbromdiazophenol, Entsteh. *A. Kollrepp* 692*R*.
- Chlorbromjodacrylsäure, Entst. aus β -Jodpropargylsäure, Eigensch. Anal. *F. Stolz* 539*a*.
- Chlorbromnaphthalin, Ueberföhrung. in Chlorbromphtalid *J. Guareschi* 1154*a*.
- Chlorbromphtalid, Entsteh. aus Chlorbromnaphthalin *ders.* 1154*a*.
- p*-Chlorbuttersäure, Entst., Eig., Uebf. in Butyrolacton, Methyläther, Äethyläther, Chlorid, Amid *L. Henry* 12*R*.
- γ -Chlorbuttersäurenitril, Entst. aus Trimethylenbromid, Eig. *ders.* 12*R*.
- γ -Chlor-*i*-capronsäure, Entst. aus *i*-Caprolacton *J. Brecht* 514*a*.
- Chlorechinaldin, s. a. *L. Knorr* 828*R*.
- 3-Chlor-*i*-chinolin, Entsteh. aus Dichlor-*i*-chinolin, Eig., Anal. *S. Gabriel* 1656*a*; 2356*b*.
- Chlorechinon, Entsteh. *A. Kollrepp* 692*R*.
- Chlorechinonchlorimid, Entsteh., Uebf. in Chloramidophenolsulfosäure 692*R*.
- Chlorechromsäure, Zers. des Kaliumsalzes dch. Wärme *A. Oudemans* 528*R*.
- α -Chloreumochinolin, Entst. aus Cumostyryl, Eig., Anal., Salze, Uebf. in Cumochinolin *O. Widman* 266*a*.
- Chlordiäthylacetessigäther, Entsteh., Eig., *S. James* 101*R*.
- Chlordiäthylamin, Entsteh., Eig., *L. Gattermann* 1639*a*.
- Chlordiazophenolsulfosäure, Entsteh., Eig., Salze *A. Kollrepp* 692*R*.
- α -Chlor- β -dijodacrylsäure, Ent-

- steh, aus Jodacrylsäure, Eig., Anal. *F. Stolz* 538 a.
- m*-Chlordimethylanilin, Uebf. in *m*-Nitrobenzylazo-*m*-chlordimethylanilin *W. Staedel* und *H. Bauer* 1956 b.
- Chloressigsäure, Amyläther *L. Huggoueng* 292 R.; Butyläther *G. Gehring* 485 R.
- Chloressigsulfosäure, Entst., Eig., Salze, *E. Andreasch* 486 R.
- β -Chlorfluorescein, Entst. *A. Rée* 694 R.
- p*-Chlorhydrazobenzol, Entst. aus Chlorazobenzol, Eig. *K. Heumann* u. *E. Mentha* 1688 a.
- Chlorhydrine, Einw. von Nitromethan *A. Pfungst* 596 R.
- Chloride, Löslichkeit bei Anwesenheit von Salzsäure *R. Engel* 229 R.; *G. Jeannel* 740 R.
- Chlorimidokohlensäure, Diäthylester, Dimethylester, Ueberf. in Imidokohlensäureester *T. Sandmeyer* 862 a.
- Chlorirung brennbarer Gase, Einfluss der Masse *A. Römer* 670 R.
- Chlorisatosäure, Entst., Eig. *R. Dorsch* 66 R.
- Chlorjodacrylsäure, Entsteh. aus Propargylsäure, Eig., Anal. *F. Stolz* 538 a.
- m*-Chlorjodsalicylsäure, Entsteh. aus Chlorsalicylsäure, Eig., Salze, Aether *E. Smith* u. *E. Knorr* 547 R.
- Chlorkalk, Werthbestimmung dch. Wasserstoffhyperoxyd *G. Lunge* 868 a; Best. des wirksamen Chlors *A. Lidow* 116 R.; Darst. von Sauerstoff durch Kobaltoxyd *A. Bidet* 235 R.; Uebf. in Calciumchlorat *G. Lunge* 235 R.
- β -Chlorlävulinsäure, Ueberf. in α -Carboxy- β -acetylglutarsäure dch. Malonsäure *M. Conrad* u. *M. Guthzeit* 43 a; s. a. *L. Knorr* 46 a.
- Chlorlepidin, Entst., Salze, *L. Knorr* 828 R.
- Chlormethandisulfosäure, Entst. Salze *R. Andreasch* 487 R.
- Chlormethyluracil, Entst. aus Methyluracyl, Uebf. in Amidomethyluracyl *R. Behrend* 102 R.; Entst., Eig. *ders.* 327 R.
- β -Chlornaphtalin, Einw. von Schwefelsäure *K. Arnell* 214 R.
- p*-Chlor- α -naphtochinon, Entst. aus Dichlornaphtalin, Eig., Anilid *J. Guareschi* 1155 a.
- β -Chlor- β -naphtochinon, Entst. aus β -Naphtochinon, Eig. *Th. Zincke* 2497 R.
- β -Chlor- β -naphtohydrochinon, Entst., Eig., *Th. Zincke* 2498 b.
- o*-Chlor-*p*-nitranilin, Entst. aus Nitranilin dch. Acetylchloranilid *G. Bender* 2273 b.
- m*-Chlor-*p*-nitrobenzaldehyd, Darst. *L. Landsberg* 861 P.
- Chlornitrocampher, Ueberf. in Nitrocampher *P. Cazeneuve* 699 R.
- o*-Chlor-*p*-nitrophenol, Entsteh., Uebf. in *o*-Chlor-*p*-amidophenol *A. Kollrepp* 691 R.
- m*-Chlor-*p*-nitrotoluol, Ueberf. in Chlornitrobenzaldehyd *L. Landsberg* 861 P.
- Chloroethylbenzol, Entst. aus Octylbenzol, Eig., Anal., *F. Ahrens* 2719 b.
- Chloroform, Einw. von Ammoniak und Wasser *de Forcrand* 236 R.; Uebf. in Hexachlorbenzol dch. Hitze *W. Ramsay* und *S. Young* 393 R.; Darst. unter gleichzeitiger Gewinnung gereinigter Acetale oder Essigsäure *G. Michaelis* und *W. Mayer* 722 P.
- Chlorophyll, Wirkung ausserhalb der Pflanzenzelle auf Kohlensäure *P. Regnard* 31 R.; *V. Jodin* 149 R.; Bedingungen der Entwicklung und Wirksamkeit *J. Gilbert* 31 R.; *V. Jodin* 357 R.; Absorption von Kohlensäure unter dem Einfluss der ultravioletten Strahlen *G. Bonnier* und

- L. Mangin* 107 R.; Ueberführung in Protophyllin *C. Timiriaseff* 355 R.
- 1-Chlor-3-oxy-*i*-chinolin, Entst., Eig., Anal., Methylderiv. *J. Gabriel* 2355 a.
- β -Chlor-oxy- α -naphthochinon-anilid, Entst., Eig. *Th. Zincke* 2499b.
- β -Chloroxy- α -naphthochinonimid, Entst., Eig. *ders.* 2499 b
- Chloroxynicotinsäure, Entst., Eig. *E. Seyffert* 707 R.
- β -Chlorphtalimid, Entst., Eig. *A. Rée* 694 R.
- α -Chlorphtalsäure, Entsteh. aus *p*-Dichlornaphthalin *J. Guareschi* 184 a.
- β -Chlorphtalsäure, cfr. *C. Gräbe* u. *A. Rée* 602 R.; Entst., Eig., Aether, Uebf. in β -Chlorbenzoylbenzoösäure *A. Rée* 694 R.
- β -Chlorphtalylehlorid, Entsteh., Ueberf. in β -Chlorphtalsäure *ders.* 694 R.
- Chlorpicolinsäure, Entsteh., Eig. *E. Seyffert* 706 R.
- α -Chlorpropionsäure, Ueberf. in Methylrhodaninsäure durch Sulfo-cyanammonium *J. Berlinerblau* 124 a.
- Chlorsäure, Vorkommen im Salpeter *H. Beckurts* 466 R.; Ursache der giftigen Wirkung der Salze *J. Stokvis* 778 R.
- Chlorsulfosäureäthylester, Entsteh. aus Äthylhypochlorit *T. Sandmeyer* 860 a.
- Chlorsulfosäuremethylester, Entst. aus Methylhypochlorit, Eig., Anal. *ders.* 861 a.
- Chlorterephtalsäure, Entst. aus Amidoterephtalsäure, Salze, Dimethyldiäthyläther, Dichlorid, Diamid *F. Ahrens* 1637 a.
- Chlortoluchinon, Entst. aus Dichlor-*o*-kresol, Eig. *A. Claus* u. *H. Schweitzer* 928 a.
- p*-Chlor-*o*-toluidin, Entsteh. aus reinem Chlortoluol *H. Goldschmidt* u. *M. Hönig* 2440 b.
- p*-Chlor-*m*-toluidin, Entsteh. aus reinem Chlortoluol, Acetylverbindg. (Schmp.), Eig. *ders.* 2442 b.
- o*-Chlortoluol, Nitrierung von reinem *ders.* 2443 b.
- p*-Chlortoluol, Nitrierung von reinem *ders.* 2439 b.
- Chlorvinyläthyläther, Entst., Eig., Uebf. in Trichloräther *L. Godefroy* 292 R.
- Chlorwasserstoff, Oxydation dch. Luft und Licht *L. Backelandt* 433 R.
- Cholalsäure, Isolirg. aus Rindsgalle, Eig., Salze, Aether *C. Schotten* 763 R.
- Cholansäure, Zus., Salze, Aether *P. Latschinoff* 474 a; Nichtentst. bei Aetherificierung der Chlorcamphersäure, Ueberf. in Choloïdänsäure, Pseudocholoïdänsäure *ders.* 1522 a.
- i*-Cholansäure, Entst. aus Choleinsäure, Schmp., Salze, Aether *ders.* 1529 a.
- Cholecamphersäure, Verh. beim Aetherificiren *ders.* 1522 a.
- Choleinsäure, Eig., Baryumsalz *ders.* 1140 a; Uebf. in *i*-Cholansäure *ders.* 1529 a; s. a. *F. Mylius* 375 a.
- Cholera, Bildung von Ptomainen dch. Bacillen *A. Poehl* 1159 a; vermeintliche Ptomaine *V. Oliveri* 876 R.
- Cholesterin, Anwesenheit in vegetabilischen Fetten *E. Heckel* u. *F. Schlagdenhauffen* 492 R.; in der Carotte *A. Arnaud* 492 R.; Bez. zu den Terpenen und Kampherarten *T. Weyl* 618 R.
- Cholin, Vork. u. Wirkungen *R. Boehm* 37 R.
- Choloïdänsäure, Entst. aus Cholansäure, Salze, Aether *P. Latschinoff* 1523 a.
- ps*-Choloïdänsäure, Entst. aus Cholansäure, Salze, Aether *ders.* 1526 a.
- Cholsäure, Zus. *F. Mylius* 369 a; Uebf. in Desoxycholsäure *ders.* 377 a; Uebf. in *i*-Biliänsäure *P. Latschinoff* 1530 a; Zus., Uebf. in Acetylcholsäure, Diacetylcholsäure *F. Mylius* 2000 b.

- Chrom, Trennung von Vanadin *E. Claussen* 163 R.; *Best. Vignal* 266 R.; 365 R.
 Chrom ammoniakverbindungen, Darst. als Vorlesungsversuch *K. Kraut* 669 R.
 Chromchlorür, Umwandlung in Chromchlorid *Recoura* 233 R.; 311 R.
 Chromfluorür, Doppelsalze *R. Wagner* 896 a.
 Chromoxyd, Wirkung des Wasserstoffhyperoxyds *Martinon* 657 R.
 Chromphosphat aus Natriumphosphat dch. essigsäure Chromlösung, *Zus. C. Bloxam* 8 R.
 Chromsäure, Darstell. von Salzen *W. Chrystal* 151 P.; Löslichkeit des Silbersalzes in Wasser *H. Kaemmerer* 178 R.; Darst. von Natriumdichromat *W. Higgin* 468 P.; Zers. des neutralen Kaliumsalzes dch. Säure; Absorptionsspectren *P. Sabatier* 649 R.
 Chromsesquichlorid, grüne Modification; graues, wasserhaltiges Chlorid *A. Recoura* 233 R.; 331 R.
 Chromyldichlorid, Einw. von Ammoniak *S. Rileal* 337 R.
 Chrysoidin, Uebf. in Eurhodinderiv. dch. Phenanthrenchinon, β -Naphthochinon *O. Witt* 445 a.
 Cinchondibromid, Entst. aus Cinchen, *Eig., Anal. W. Comstock u. W. Koenigs* 2858 b.
 Cinchol, Acetester *O. Hesse* 702 R.
 Cincholepidin, Entst. aus Anilin durch Aceton und Formaldehyd *C. Beyer* 345 R.
 Cinchomeronsäure, Uebf. in Apophyllensäure *W. Roser* 706 R.
 i-Cinchomeronsäure, Nichtidentität mit α_1 - α' -Pyridindicarbonsäure *H. Weidela. J. Herzig* 144 R.; Entst. aus Lutidindicarbonsäure *L. Weiss* 1305 a.
 Cinchonin, Const. *Zd. Skraup* 760 R.
 Cinchouindibromid, Entsteh. aus Cinchonin, *Eig., Uebf. in Dehydrocinchonin W. Comstock u. W. Koenigs* 2854 b.
 Cinnidimabenzil, Entst., Eigensch. *F. Japp u. P. Wynne* 601 R.
 Cinnimabenzil, Entst., *Eig. dies.* 601 R.
 Citraconsäure, Const. *A. Michael* 1383 a; s. a. *E. Erlenmeyer* 1936 b.
 Citro-*p*-ditoluidid, Entst., *Eig., Anal. J. Gill* 2352 b.
 Citro-*p*-ditoluidsäure, Entsteh., *Eig., Anal. ders.* 2353 b.
 Citronensäure, Uebf. der Aether in Citrottrimethylamid, Citrodinaphtylamid, Citrottrinaphtylamid, Citrodinaphtylaminsäure, basische citronensaures Naphtylamin *H. Hecht* 2614 b; Gährung *F. Watts* 393 R.; Anw. von Curcuma als Indicator *ders.* 414 R.
 Citro-*p*-toluidid, Entsteh., *Eig., Anal. J. Gill* 2352 b.
 Citro-*p*-toluidsäure, Entst., *Eig., Anal. ders.* 2353 b.
 Citrus Limetta, ätherisches Oel der Blätter *F. Watts* 346 R.; 436 R.
 Cocain, Löslichkeit in Wasser *B. Paul* 29 R.
 Coccerin, Isolirung aus lebender Cochenille *C. Liebermann* 328 a.
 Cochenille, *Zus. des Fettes E. Raimann* 135 R.
 Codein, Spaltung durch Essigsäureanhydrid *O. Fischer u. E. v. Gerichten* 794 a.
 Coffein, Verhalten des Methylhydrates gegen Hitze *E. Schmitt* 704 R.
 Colchicin, Isolirung aus Herbstzeitlose, *Eig., Zusatz E. Bender* 105 R.
 Collidin- β -carbonsäure, Uebf. in Methylcollidin- β -carbonsäurebetaïn *A. Hantzsch* 35 a.
 Colophonium, Einw. der Hitze *A. Renard* 677 R.
 Colorimeter, ökonomisches *C. Giannetti* 550 R.
 Coma diabeticum, Glycogengehalt verschiedener Organe *M. Abeles* 358 R.

- Conchinin, Krystallwassergehalt, Alkoholate *F. Mylius* 1773 a.
- Condensator, Oberflächen, für metallangreifende Gase und Dämpfe *A. Pechiney & Co.* 270 R.
- Conessin, Isolirung aus *Wrightia antidysenterica*, Eig., Anal., Salze, Methyljodid, Aethyljodid, Methylhydroxyd *K. Polstorff* u. *P. Schirmer* 78 a; 1682 a.
- Coniin, Entsteh. aus α -Picolin dehydr. Paraldehyd *A. Ladenburg* 439 a; Uebf. in rechts- und linksdrehendes *ders.* 2578 b.; Uebf. in Homoconiinsäure, α -Amidovaleriansäure *J. Baum* 500 a; Wirkung des Hydrobromats *H. Schulz* und *E. Peiper* 461 R.; Wirkung des Chlorhydrats und Bromhydrats auf Organismus *A. Archarow* 846 R.
- Conservirung, von Fleisch und and. *A. Wikart* 156 P.; von Fleisch *G. Holgate* 475 P.
- Contactwirkungen *D. Mendelejeff* 456 a.
- Cresorein, Identität mit *i*-Orcin, Entst. aus Amido-*o*-cresol *E. Nölling* 136 a.
- Crotonaldehyd, Uebf. in α - β -Dichlorbutyrylchlorid *S. Zeisel* 749 R.
- Crotonylen, isomer, (*i*-Allylathylen) Entst. aus Petroleum *H. Armstrong* u. *A. Miller* 244 R.
- Cumarilsäure, Aethyläther, Verh. geg. Phosphorpentasulfid *A. Hantzsch* 2401 b.
- Cumarin, Uebf. in Thiocumarin *F. Tiemann* 1661 a.
- Cumarincarbonsäure, Entst. aus Salicylaldehyd durch Malonsäure *C. Stuart* 350 R.
- Cumaroxim, Entst. aus Thiocumarin, Eig., Anal., Aethyläther, Uebf. in Dihydrocumaroxim, Phenylhydrazinderiv., Einw. von Anilin *F. Tiemann* 1662 a.
- ps*-Cumol (1, 3, 4, 5), Entst. aus *ps*-Cumolsulfosäure *O. Jacobsen* 1219 a; (1, 3, 4, 2), Entst. aus *ps*-cumolsulfosäure, Eig., *ders.* 1223 a.
- Cumenylacrylsäure, Entsteh. aus Cuminol, Dibromid, Uebf. in *p*-Nitrozimmtsäure, *o*-Nitrocumylacrylsäure *O. Widman* 255 a; Uebf. in *p*-Propylhydrozimmtsäure *derselbe* 2773 b; 2780 b.
- ps*-Cumenylalkohol, Entst. aus *ps*-Cumol, Eig., Anal., *E. Hjelt* u. *M. Gadd* 867 a.
- Cumenylpropionsäure, Entst. aus Cumenylacrylsäure, Const. *O. Widman* 2773 b; 2780 b.
- Cumidin, Phosphat *L. Levy* 2729 b.
- o*-Cumidin, Ueberf. in *o*-*i*-Propylphenol *M. Fileti* 551 R.
- ps*-Cumidin, Ueberf. in Aethylcumidin, Trimethyldiäthylamido-benzol *R. Ruttan* 2383 b.
- α -Cumidinsäure, Entst., aus *m*-Xylol, Eig., Salze, Dimethylester *E. Schnapauff* 2509 b.
- β -Cumidinsäure, Entst. aus Durool, Eig., Salze, Dimethylester *ders.* 2510 b.
- Cuminol, Uebf. in Cumenylacrylsäure, Diacetylhydrocuminoïn *O. Widman* 255 a.
- Cuminreihe, Umlagerungen in der Propylgruppe *ders.* 2781 b.
- Cuminsäure, Ueberf. in *i*-Propylphenylzimmtsäure, *i*-Propylphenyl-*p*-methyleumarsäure, *i*-Propyloxy-methylstilben *Magnanini* 250 R.
- o*-Cuminsäure, Entst. aus Cumolsulfosäure, Eig., Salze, Chlorid, Amid *A. Claus* u. *J. Schulte im Hof* 3013 b.
- Cumochinolin, Entst. aus α -Chlorcumochinolin, Eig., Anal., Salze *O. Widman* 267 a.
- Cumol, Const. der Propylgruppe in den Derivaten *ders.* 251 a; Ueberf. in Nitrocumol *W. Posspechow* 170 R.
- ps*-Cumol, Ueberf. in Dibrom-*ps*-cumol, *ps*-Cumylbromid, *ps*-Cumylonbromid *J. Schramm* 216 a; Ueberf.

- in *p*-Cumenylalkohol *E. Hjelt* u. *M. Gadd* 867 a; Uebf. in Brom-*ps*-cumolsulfosäure *O. Jacobsen* 1218 a; Schmp. *ders.* 2513 b.
- Cumol-*o*-sulfosäure, (Cumol-*β*-sulfosäure) Oxydation, Uebf. in *o*-Cuminsäure *A. Claus* u. *J. Schulte* in *Hof* 3012 b.
- ps*-Cumolsulfosäure (1, 3, 4, 2), Entst. aus Dibrom-*ps*-cumolsulfosäure, Eig., Salze, Amid, Uebf. in *ps*-Cumenol, Brom-*ps*-cumolsulfosäure *O. Jacobsen* 1222 a; (1, 3, 4, 5) Entst. aus Brom-*ps*-cumolsulfosäure, Eig., Salze, Amid, Uebf. in *ps*-Cumenol *ders.* 1218 a; Entst. aus Brom-*ps*-cumolsulfosäure, Salze, Amid, *W. Kelbe* u. *K. Pathe* 1555 a; (1, 3, 4, 6) Salze, Amid, Ueberf. in 1, 3, 4, 6 Bromcymol, Brom-*ps*-cumolsulfosäure (1, 3, 4, 6, 2 Brom) *ders.* 1547 a.
- Cumostyryl, Entst. aus *o*-Amidocumenylacrylsäure, Eig., Anal., Uebf. in *α*-Chloreumochinolin *O. Widman* 264 a.
- ps*-Cumylbromid, Entsteh. aus *ps*-Cumol *J. Schramm* 218 a.
- ps*-Cumylenbromid, Entst. aus *ps*-Cumylbromid, Eig. *ders.* 218 a; Entst., Uebf. in *ps*-Cumenylalkohol *E. Hjelt* u. *M. Gadd* 867 a.
- ps*-Cumylphenylketondisulfosäure, Entst. *A. Claus* 2881 b.
- ps*-Cumylphtalid, Entst., Eig., *L. Gresly* 686 R.
- Curcuma als Indicator für Citronensäure *F. Watts* 414 R.; Isolirung der färbenden Substanz aus der Wurzel *C. Thompson* 839 R.
- Cyan, Lichtbrechungsvermögen *J. Chappuis* u. *C. Rivière* 649 R.
- p*-Cyan, Entst., Const. *P. Klason* 600 R.
- Cyanacetamid, Schmp., Uebf. in Malonitril *L. Henry* 485 R.
- Cyanaceton, Eig., *S. James* 102 R.
- Cyanacetophenon, Entsteh., Eig. *Haller* 15 R.
- Cyanaldehyd, Entst. aus Jodaldehyd *P. Chantard* 97 R.
- Cyanameisensäure, Aethyläther, Siedepunkt im Vergleich mit anderen Cyansäuren *L. Henry* 294 R.
- Cyanamid, Uebf. in Aethylglycocyanamidin *E. Duvillier* 680 R.
- p*-Cyanazobenzol, Entst. aus Amidoazobenzol, Eig., Anal., Ueberf. in Azobenzolcarbonsäure *E. Mentha* u. *K. Heumann* 3022 b.
- o*-Cyanbenzoësäure, Aether, Uebf. in Phtalimidoxim *G. Müller* 1498 a.
- m*-Cyanbenzoësäure, Entsteh. aus *m*-Amidobenzoësäure, Aether, Uebf. in Benzenylamidoxim-*m*-carbonsäure *ders.* 1494 a; Salze *W. Brömme* 1756 a.
- Cyanbromid, Einw. auf Aethylalkohol *E. Mulder* 486 R.
- Cyancampher, Ueberf. in Camphocarbonsäureäther, Natriumcamphocyanat *A. Haller* 682 R.
- Cyanessigsäure, Mangansalz *R. Engel* 56 R.
- i*-Cyanilsäure, Entst., Eig., Salze *L. Scholvien* 23 R.
- i*-Cyanphenylchlorid, Ueberf. in Phenylsolensenöl *H. Stolle* 2350 b.
- Cyanurchlorid, Einw. von *α*-Naphthylamin *H. Fries* 242 a; Verh. gog. essigsäures, ameisensaures Natrium, Benzamid *A. Senier* 310 a; Darst., Einw. auf *β*-Naphthylamin, Toluylen-diamin, Phenylhydrazin *H. Fries* 2055 b; Krystfm., Ueberf. in Trimethylcyanursäureäther, Triäthylcyanursäureäther, Tripropylcyanursäureäther, Triphenylcyanursäure *H. W. Hoffmann* 2063 b; Uebf. in Sulfo-cyanursäure *P. Klason* 137 R.; Darst. *ders.* 599 R.
- Cyanurdisulfid, Entst. aus Sulfo-cyanursäure *ders.* 137 R.
- Cyanurjodid, Darst., Eig. *ders.* 600 R.
- Cyanursäure, Tribenzoyläther, Entsteh. *A. Senier* 311 a; Ident. der

- gewöhnlichen mit der aus Hexabromacetone deh. Harnstoff *ders.* 1646 a; 2022 b; Trimethyläther *A. W. Hofmann* 2063 b; Dimethyläther *ders.* 2067 b; Triäthyläther *ders.* 2074 b; Diäthyläther *ders.* 2077 b; Tripropyläther *ders.* 2081 b; Triamyläther *ders.* 2082 b; Triphenyläther *ders.* 2082 b; Const. *ders.* 2084 b; Const. der Derivate *E. Mulder* 546 R.
- β -Cyanursäure, Ident. mit der gewöhnlichen *A. Senier* 2022 b.
- i*-Cyanursäure, Trimethylderiv., (Krystfm.), *A. W. Hofmann* 2066 b; Dimethylderiv. (Salze, Krystfm.) *ders.* 2069 b; Trichlortrimethylderiv. (Entstehung aus Trimethylderiv.) *ders.* 2087 b; Entst. aus Knallsäure, Eig., Salze *L. Scholvin* 22 R.
- Cyantricarbonsäure, Entst. von Äthyläther aus Kaliumcyanat deh. Chlorameisensäureäther *Wurtz* und *Henninger* 206 R.
- Cyanurtrithioglycolsäure, Entst. Eig. *P. Klason* 137 R.
- γ -Cyanvaleriansäure, Entst. aus Valerolacton, Eig. *W. Wislicenus* 440 R.
- Cyanvalerolacton, Entst. aus Lävulinsäure, Eig. *J. Block* u. *B. Tollens* 707 a.
- Cyanverbindungen, Darst. unter Anwendung von Magnesiakalkmasse *J. Young* 273 P.; Best. *C. Willgerodt* 465 R.
- Cyanwasserstoffsäure, Einw. von Chlorameisensäureäther auf Kaliumsalz *Wurtz* u. *Henninger* 206 R.; Nachweis *G. Vortmann* 897 R.
- Cyclamin, Entst. aus Cyclamiretin *A. Hilger* 106 R.
- Cyclamose, Zucker aus Cyclamen Europäum, Isolirung, Eig. *G. Michaud* 436 R.
- m-i*-Cymenol, Methyläther, Äthyläther, Ueberf. in Nitro-*m-i*-cymenolmethyläther, Cymenotinsäure, Tribromcymenol *J. Jesurun* 1413 a.
- Cymenotinsäure, Entst. aus *m-i*-Cymenol, Eig., Salze *ders.* 1414 a.
- Cymidinsulfosäure, Entst. aus Cymidin, Eig., Anal., Diazoderiv., Uebf. in Äthylthymolsulfosäure, Bromcymolsulfosäure *O. Widman* 246 a.
- Cymol, Uebf. in *o*-Methyl-*p*-propylacetylbenzol *A. Claus* 232 a; Const. der Propylgruppe in den Derivaten *O. Widman* 251 a; Uebf. in Oxypropylbenzoësäure, Nitrirungsversuche, Uebf. in *p*-Tolylmethylketon *ders.* u. *S. Bladin* 583 a; *J. Remsen* 821 R.; Vorkommen im Harzgeist *W. Kelbe* 1969 b.
- o*-Cymol, Oxydation *A. Claus* u. *Pieszeck* 3087 b.
- Cymolreihe, Umlagerung in der Propylgruppe *O. Widman* 2281 b.
- p*-Cymolsulfosäure, Uebf. in β -Bromcymolsulfosäure, Bromcymol *W. Kelbe* u. *M. Koschnitzky* 1730 a.
- p*-Cymol-*m*-sulfosäure, Entst. aus 2 Brom-*p*-cymol-5-sulfosäure, Eig., *ders.* 1733 a.
- p*-Cymylphenylketon, Verh. geg. Schwefelsäure *A. Claus* 2880 b.
- p*-Cymylphenylketondisulfosäure, Entst. *ders.* 2881 b.
- Cystein, Schicksal im Thierkörper *E. Goldmann* 108 R.
- Cystinurie, *Stadthagen* 360 R.

D.

- Dampfdichte, Best. verbunden mit exacter Temperaturbest. *L. Nilson* u. *Pettersson* 88 P.; katalytische Wirkung des Glases *W. Alexeev* 812 a; Best. *V. Meyer* 1861 a.
- Dampfdruck, statische und dynamische Methode *W. Ramsay* und *S. Young* 2107 b.
- Dampfkessel, Corrosion deh. Zucker od. Malz *D. Klein* u. *A. Berg* 484 R.
- Dampfspannung, statische u. dynamische Messungsmethode *W. Ramsay* und *S. Young* 69 a; wasserhaltiger Salze bei gewöhnlicher Temperatur,

- Beziehung zur Const. *W. Müller-Erzbach* 127 a; von Alkoholen und organischen Säuren, Beziehungen zw. diesen *A. Richardson* 808 R.; von Essigsäure *W. Nicol* 809 R.; von Ammoniumdicarbonat *Berthelot* und *André* 809 R.
- Darm, Fäulniss *E. Baumann* 563 R.; Best. der Fäulniss dch. die Aetherschwefelsäuren im Harn *V. Morax* 563 R.; Verdauung, Verh. der Eiweissstoffe *J. Wenz* 576 R.; Secretion, Physiologie *A. Hanau* 626 R.
- Dehydracetsäure, Entstehung aus Acetylchlorid dch. Chinolin *M. Dennstedt* u. *J. Zimmermann* 75 a.
- i-Dehydracetsäure, Entsteh. aus Acetessigäther dch. Salzsäure *N. Polonowska* 2402 b.
- Dehydrocholsäure, Zus. Trioxim *F. Mylius* 2005 b.
- Dehydrocinchon, Entst. aus Dehydrocinchoninchlorid, Eigensch., Anal. *W. Comstock* u. *W. Koenigs* 2857 b.
- Dehydrocinchonin, Entsteh. aus Cinchonindibromid, Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Dehydrocinchoninchlorid *dies.* 2856 b.
- Dehydrocinchoninchlorid, Entst., Eig., Anal., Uebf. in Dehydrocinchon *dies.* 2857 b.
- Dehydromorphin, Eig., *J. Donath* 489 R.; *O. Hesse* 702 R.
- Desinfection für Flüssigkeiten u. poröse Körper dch. Salpetrigsäure *G. Langbein* 73 P.; durch Dampf resp. Luft *M. Wolff* 146 R.; Wirkg. verschiedener Mittel *A. Blyth* 463 R.; dch. Temperaturerhöhung *M. Wolff* 502 R.
- Desinfectionsmittel aus Grudekoks *C. Berger* 225 P.
- Desoxybenzoïn, Uebf. in o-Nitrodesoxybenzoïn, a-Phenylindol *A. Picetel* 1064 a
- Desoxycholsäure, Isolirung aus gefaulter Galle, Eig., Anal., Salze *F. Mylius* 375 a.
- Destillation mittelst Centrifuge von Theer, Kohlenwasserstoffen, Harzen *A. Liedbeck* 187 P.
- Destillirblase für Theer u. Kohlenwasserstoffe *H. Fenner* 223 P.
- Dextrin, Entstehung aus Glucosen *E. Grimaux* u. *J. Lefèvre* 699 R.
- Dextropimarsäure, Isolirung, Salze, Aether, Chlorid. Verh. gegen Säuren, Reduction *A. Vesterberg* 2167 b.
- Dextrose, Anilid *B. Sorokin* 513 a; Uebf. in Hexaoxyheptylsäure *M. Kiliani* 768 a; Zers. durch Schwefelsäure und Salzsäure *M. Conrad* u. *M. Guthzeit* 2569 b; Uebf. in Glyconsäure *H. Thierfelder* 3148 b; Darst. aus Kartoffelpresslingen *L. u. F. Virneisel*, *K. Trobach* u. *A. Cordts* 126 P.
- Dextrosecarbonsäure, Constitut. *H. Kiliani* 1128 a; Uebf. in Pentaoxypimelinsäure *dies.* 1916 b.
- Diabetes, künstl. nach Eingabe von Phloridzin bei Hunden *J. v. Mering* 401 R.; Aceton in Bezug auf die Nierenveränderungen *P. Albertoni* u. *G. Pisenti* 462 R.; pathologische Unters. *S. Zaleski* 786 R.
- Diacetamidokresol, Entsteh., Eig. *O. Wallach* 753 R.
- Diacetbernsteinsäure, Uebf. des Aethers in Dioxim *F. Münchmeyer* 1849 a.
- Diacetonamin, Ueberf. in Dioxytrimethylpyrrolin *H. Weil* 300 R.
- Diacetonphenylphosphinsäure, Entst. aus Aceton dch. Phosphorylchlorid, Eig., Anal., *A. Michaelis* 1010 a.
- Diaceton-tolylphosphinsäure, Entsteh. aus Tolylphosphorchlorür *Eig., Anal. dies.* 1012 a.
- Diaceturie *R. v. Jaksch* 781 R.
- Diacetylaceton dicarbonsäuredehydrid, Entst. aus Kupferacetessigäther durch Chlorkohlenoxyd, Eig., Anal., Ueberf. in Dimethyl-

- pyridondicarbonensäure, Trimethylpyridondicarbonensäure *M. Conrad* u. *M. Guthzeit* 19a.
- α_1 - α_2 -Diacetyladipinsäure, Entst. aus Natracetessigäther dch. Aethylenbromid, Eig., Anal., Aether, Uebf. in Diacetyltetramethylen dicarbonensäure, Phenylhydrazid, Uebf. in Diamidodiäthylidenadipinsäure *W. Perkin* (jun.) u. *M. Obrembsky* 2045b.
- Diacetylcholsäure, Entsteh., Eig., Anal. *F. Mylius* 2003b.
- α - β -Diacetylglutarsäure, Entst. aus β -Bromlävulinsäure, Ueberführ. in Dimethylpyrrolcarboxyessigsäure *L. Knorr* 47a.
- Diacetyltetramethylen dicarbonensäure, Entsteh. aus Diacetyl adipinsäure, Eig., Anal., *W. Perkin* (jun.) u. *Obrembsky* 2048b.
- Diäthylacetessigäther, Uebf. in Chlordiäthylacetessigäther *S. James* 100 R.
- Diäthylamidobenzaldehyd, Entst. aus Diäthylanilin dch. Chloral, Eig. *P. Boessneck* 368a.
- Diäthylanilin, Uebf. in *m*-Nitrodiäthylanilin *A. Groll* 199a; Ueberführung in Diäthylamidophenyl oxytrichloräthan, Diäthylamidobenzaldehyd *P. Boessneck* 368a; Uebf. in *m*-Nitrodiäthylanilin *E. Nötling* u. *T. Stricker* 550a; Ueberführ. in Aethylacetanilid dch. Acetylbromid *W. Staedel* 1948b.
- Diäthylehinolin, Entst. aus Chinolinjodäthylat, Eig. *L. Reher* 3001b.
- Diäthylechloracetessigäther, Entsteh., Eig. *S. James* 101 R.
- Diäthylecyanursäureäther, Entst. aus Trimethylecyanursäureäther, Eig., Anal., Salze *A. W. Hofmann* 2077b.
- Diäthyl-*i*-cyanursäureäther, Eig., Salze, Krystf. *ders.* 2078b.
- Diäthyl-dichloracetessigäther, Entst., Eig. *S. James* 101 R.
- Diäthyl-*p*-dichlorbenzol, Entst., Eig. *Istrati* 63 R.
- Diäthylendisulfid, Entst. aus Triäthyltrisulfid, Jodäthylate, Jodmethylate *W. Mansfeld* 699a; Verh. der letzteren, Jodbenzylat, Brombenzylat, Chlorbenzylat, Verh. *ders.* 2658b; Entst. von nichtspaltbarem aus Aethylenbromid od. Thiodiglycolchlorid oder Aethylenmercaptan, Eig. *V. Meyer* 3262b.
- Diäthylensulfidmethylsulfinsalze *O. Masson* 339 R.
- Diäthylketin, Entsteh. aus Imido-*i*-nitrosobuttersäureäther *L. Oeconomides* 2524b.
- Diäthylketon, Uebf. in Triäthylcarbinol dch. Aethyljodid *S. Baratajew* u. *A. Saytzev* 60 R.
- Diäthyl-*m*-nitranilin, Entst. aus *m*-Nitranilin od. Diäthylanilin, Eig., Anal., Uebf. in Diäthyl-*m*-phenylen-diamin *E. Nötling* u. *T. Stricker* 550a.
- Diäthyl-*m*-phenylen-diamin, Entsteh. aus *m*-Nitrodiäthylanilin, Eig., Salze *A. Groll* 200a; Entst. aus Diäthyl-*m*-nitranilin, Eig., Salze *E. Nötling* u. *T. Stricker* 550a.
- β -Diäthylsulfonbuttersäure, Entst. aus Dithioäthylbuttersäure-ester *E. Baumann* 2810b.
- Diäthylsulfon dimethylmethan, Entsteh. aus Dithioäthyl dimethylmethan, Eig., Anal. *ders.* 2808b.
- Diäthylsulfonmethan, Entstehung aus Orthothioameisensäureester *ders.* 2811b.
- Diäthylsulfonpropylmethylmethan, Entst. aus Dithioäthylmethylpropylmethan, Eig., Anal. *ders.* 2809b.
- Diäthyl-1,3,4,5-tetrachlorbenzol *Istrati* 64 R.
- Diäthylthiophen, Entst. aus Aethylthiophen, Eig., Anal., Acetylderiv. *F. Muhlert* 633a.
- Diäthyl-1,2,4-trichlorbenzol, Entst., Eig. *Istrati* 63 R.
- Diallylcarbinol, Tetrabromessigsäureester, Einw. von Silberacetat *W. Dijew* 59 R.

- Diallylessigsäure, magnetische Circularpolarisation *W. Perkin* 338 R.
- Diallylmalonsäure, magnetische Circularpolarisation *ders.* 338 P.
- Diamidoacettoluid, Entsteh., Eig., Salze *S. Niementowski* 715a.
- Diamidobenzophenon, Uebf. von Tetramethyl- u. Tetraäthylderiv. in Farbstoffe deh. Thiodiphenylamin, Methylthiodiphenylamin, Äthylthiodiphenylamin *Badische Anilin- und Sodafabrik* 640 P.
- p*-Diamidobenzyltoluol, *siehe* a. *F. Bender u. G. Schultz* 3237b.
- Diamidochinon, Diacetylderiv., Entsteh. aus Diamidohydrochinon *R. Nietzki u. J. Preusser* 2248b.
- Diamidocyanursäure, Äthyläther (Entst. aus Amidocyanursäureäther), Eig., Anal. *A. W. Hofmann* 2080b; Entsteh. *A. Weddige* 68 R.
- Diamidodiäthylidionadipinsäure, Entsteh. aus α_1 - α_2 -Diacetyl-adipinsäure, Eig., Anal. *W. Perkin* (jun.) u. *M. Obrensky* 2051b.
- Diamido- α - α -dinaphtyl, Entsteh. aus Dinitrodinaphtyl, Eig., Chlorhydrat, Acetylderiv., Uebf. in Dimidodinaphtyl *P. Julius* 2554b.
- Diamidodiphenylamin, Entsteh. *A. Bernthsen* 424a; Uebf. in Safranine durch Xylidine und Cumidin *R. Nietzki* 3165b.
- Diamidodiphenylketon, Entsteh. aus Rosanilin od. *p*-Rosanilin durch Salzsäure *H. Wichelhaus* 110a.
- Diamidohexyldiphenylmethan, Entsteh., Eig., Anal., Tetramethylderivat *F. Krafft* 2987b.
- Diamidohydrochinon, Entsteh. aus Dinitrohydrochinon, Chlorhydrat, Tetracetylderiv., Uebf. in Diacetyl-amidochinon, *R. Nietzki u. J. Preusser* 2247b.
- Diamidoperchlormethylkyanidino, Entsteh. aus Trichloracetonitril, Eig., Salze *A. Weddige* 68 R.
- p*-Diamidostilben, Entsteh. aus *p*-Nitrotoluol *F. Bender u. G. Schultz* 3237b.
- p*-Diamidostilben-*o*-disulfosäure, Entsteh. aus *p*-Nitro-*o*-toluol-sulfosäure, Eig. *dies.* 3236b.
- Diamidoterephthalsäure, Entsteh. aus Succinylobernsteinsäure, Eig., Anal., Uebf. in Tetrahydroterephthalsäure *A. Baeyer* 430a.
- Diamidotetraoxybenzol, Ueberf. in Krokonsäure *R. Nietzki und T. Benckiser* 294a.
- Diamine, Constitutionsbest. aromatischer durch Senföl *E. Lellmann* 808a.
- Diastase, angeblicher Bacterienursprung *E. Laurent* 33 R.; Wirkung nach Zugabe von Alkali u. Säuren *J. Duggan* 104 R.; Isolirung *C. Lintner* 842 R.
- Diazoamidobenzol, Darst. *W. Staedel* und *H. Bauer* 1952b; Const., Ueberf. in Diazobenzolmethylanilid, Diazobenzolbenzylanilid *R. Friswell* und *A. Green* 2034b; Process der Uebf. in Amidoazobenzol *dies.* 24 R.
- o*-Diazozotoluol, Salze, Perbromid, Imid, Ueberf. in Azimidotoluol, Reduction *Th. Zincke* und *A. Lawson* 1453a.
- o*-Diazobenzoësäure, Entsteh. von Nitrat aus Anthranilsäure *A. Hand* 687 R.
- m*-Diazobenzoësäure, Entsteh. von Nitrat *ders.* 687 R.
- m*-Diazobenzoësäureimid, Uebf. in Chloramidobenzoësäurer *P. Griess* 315a.
- Diazobenzolanilid, Process der Uebf. in Amidoazobenzol *Friswell* u. *Green* 24 R.
- Diazobenzolbenzylanilid, Entsteh., Eig., Ueberf. in Benzylanilin *dies.* 2036b.
- Diazobenzolimid, Uebf. in *o*- u. *p*-Chloranilin, *p*-Amidophenol *P. Griess* 313a.
- Diazobenzolmethylanilid, Entsteh.,

- Verh., Platinsalz, Uebf. in Methyl-
anilin *ders.* 2035 b.
- Diazobernsteinsäure, Ueberf. in
Asparaginsäure, Diazosuccinamin-
säuremethyläther, Fumaraminsäure-
äther *T. Curtius* u. *F. Koch* 2460 b.
- Diazooxyacrylsäure, Entsteh. aus
Gelatine, Aethyläther, Ueberf. in
Dijodvinylamin *E. Buchner* u. *T. Cur-
tius* 353 a.
- Diazosuccinaminsäure, Entsteh.
aus Diazobernsteinsäure, Methyl-
äther, Ueberf. in Benzoylmalamin-
säureäthyläther, Dijodsuccinamin-
säure, Dibromsuccinaminsäure, *T. Cur-
tius* u. *F. Koch* 2461 b.
- Diazoverbindungen, Ueberf. in
Halogenverbindungen dch. Kupfer-
chlorür, -bromür, -jodür *E. Lettmann*
u. *A. Remy* 810 a; Zers. dch. Alkohol
unter Druck *J. Remsen* u. *A. Palmer*
837 R.
- Diazo-*m*-xyloisulfosäure, Entst.
Eig., Anal. *E. Nötting* u. *O. Kohn*
138 a.
- Diazoxy-*α*-naphtoösäure, Entst.
aus Dinitro-*α*-naphtoösäure *A. Ek-
strand* 1985 b.
- Dibenzylamidoximäthylen-
äther, Entst. aus Benzylamid-
oxim, Eig., Anal. *E. Falck* 1484 a.
- Dibenzoyldicinnylendiamin,
Entst. aus Benzil, Eig. *F. Japp* u.
P. Wynne 600 R.
- Dibenzylamin, Entst., Salz, Uebf.
in Tribenzylamin *F. Walder* 3287 b.
- Dibenzylarsinsäure, Entst. Eig.
A. Michaelis u. *U. Paetow* 446 R.
- Dibenzylhydroxylamin, Entsteh.
aus Benzylchlorid, Salze, Essigsäure-
äther, Spaltung in Benzylamin, Benz-
aldehyd, Ueberf. in Tetrabenzyl-
hydroxylammoniumjodid, Tribenzyl-
hydroxylamin, Benzylbenzylamin
ders. 1626 a; Nebenproducte bei
Darstellung, Anhydrid *ders.* 3289 b;
3293 b.
- Dibenzylthioharnstoff, Uebf. in
Benzylimidobenzylcarbaminthioalkyl
dch. Jodmethyl *C. Reimarus* 2348 b.
- Dibromacetonaftostyryl, Entst.
aus Acetonaftostyryl, Eig., Anal.
A. Ekstrand 1137 a.
- Dibromacetothiënon, Entst. aus
Acetothiënon, Eig., Anal. *II. Brun-
wig* 2894 b.
- Dibromacrylsäuren, Const. der
verschied. Isomeren *H. Hill* 1396 a.
- Dibromanthrachinon, Entstehung
aus Dichlordibromanthracen, Eig.
W. Hammerschlag 1107 a.
- Dibromanthranilsäure, Amid
R. Dorsch 66 R.
- Dibrombarbitursäure, Entst. aus
Dibromoxymethyluracil *R. Behrend*
827 R.
- m*-Dibrombenzol, Einwirk. von
Natrium *G. Goldschmidt* 248 R.
- p*-Dibrombenzol, Einw. von Natrium
ders. 248 R.
- p*-Dibrombenzolsulfosäure,
Darst. von Anhydrid *J. Rosenberg*
653 a.
- Dibrombernsteinsäure, Einw. von
Anilin *A. Reissert* und *F. Tiemann*
626 a; *A. Reissert* 1644 a.
- p-γ*-Dibromchinolin, Entstehung
aus Chinolin-*p*-sulfosäure, Identität
A. Claus u. *P. Küttner* 2884 b.
- Dibromeinchonin, s. a. *W. Com-
stock* u. *W. Koenigs* 2854 b.
- Dibrom-*ps*-cumenol, Entsteh. aus
ps-Cumenol *O. Jacobsen* 1220 a.
- Dibrom-*ps*-cumol, Entst. aus Cu-
mol, Eig. *J. Schramm* 217 a; Schmp.,
Uebf. in Dibrom-*ps*-cumolsulfosäure
O. Jacobsen 1220 a.
- Dibrom-*ps*-cumolsulfosäure,
Entst., Eig., Salze, Uebf. in *ps*-Cu-
molsulfosäure *dies.* 1221 a.
- Dibrom-*m-i*-cymol, Entsteh., Eig.
W. Kelbe u. *N. v. Czarnomski* 751 R.
- Dibromdimethylpiperidin, Entst.
aus Dimethylpiperidin *G. Merling*
2628 b; s. a. *B. Rathke* 2796 b.
- Dibromdiphensäure, Entsteh. aus

- Diphensäure, Eig., Anal., Salze
A. Claus u. M. Erler 3153b.
- Dibromdiphonylenketon, Entst.
aus Dibromdiphensäure, Eig. *dies.*
3156 *b.*
- Dibromfurfuran, Entst. *H. Hill u.*
C. Sanger 242 R.
- Dibromhexahydroterephthal-
säure, Entsteh. aus Tetrahydro-
terephthalsäure, Eig., Anal., Dimethyl-
äther, Ueberf. in Tetrabrombrenz-
catechin *A. Baeyer 1807a.*
- Dibromhydrochinon, Methyläthyl-
äther *F. Fiala 141 R.*
- Dibromisatosäure, Entsteh., Eig.
R. Dorsch 66 R.
- Dibrommaleinsäurealdehyd,
Entsteh., Eig. *H. Hill u. C. Sanger*
243 *R.*
- Dibrommethansulfosäure, Entst.,
Salze *R. Andreasch 487 R.*
- Dibromnaphthalintetrabromid,
2 Isomere, Entst. aus Dibromnaph-
talin, Eig. *J. Guareschi 554 R.*
- Dibrom- β -naphthochinon, Entst.
aus α -Amido- β -naphthol, Eigensch.
Th. Zincke 2496b.
- Dibromnaphlostyryl, Entst. aus
Naphlostyryl, Eig., Anal. *A. Ekstrand*
1136 *a.*
- Dibromnitroanthranilsäure,
Entst., Eig. *R. Dorsch 66 R.*
- p*-Dibromnitrobenzol, Entsteh.
A. Scheufelen 96 R.
- Dibromoxymethyluracil, Entst.,
Eig. *R. List 826 R.*
- Dibromprehnitol, Entst. aus Preh-
nitol, Eig., Anal. *O. Jacobsen 1213a.*
- Dibrompropionylpropionsäure,
Aether, Entst. *A. Israel 99 R.*
- Dibrom-*o-i*-propylphenol, Entst.,
Eig. *M. Fleti 552 R.*
- β - δ -Dibrompyromucylbromid,
Entst., Eig. *H. Hill u. C. Sanger*
242 *R.*
- β - γ -Dibrompyroschleimsäure,
Entst., Eig., Salze, Aethyläther *dies.*
242 *R.*
- β , δ -Dibrompyroschleimsäure,
Entsteh., Eig., Salze, Aethyläther
dies. 242 *R.*
- α s-Dibromsuccinaminsäure, Ent-
stehg. aus Diazosuccinaminsäure,
Aether *T. Curtius u. F. Koch 2462b.*
- Dibromtetrahydrophthalsäure,
Entst. aus Dihydrophthalsäure, Eig.,
Anal. *A. Baeyer 1810a.*
- Dibromthiophen, Uebf. in Brom-
acetothiänon *L. Gattermann u. M. Rö-*
mer 689 *b.*
- Dibromumbelliferon, Methyläther,
Entst. aus Umbelliferonmethyläther.
Aethyläther *W. Will u. P. Beck 1785a.*
- Dibromzimmtsäurethiänyl-
keton, Entst., Eig., Anal. *H. Brun-*
wig 2895 *b.*
- Dibuttersäure- α -sulfon, Entst.
aus α -Thiodibuttersäure *J. Lovén*
135 *R.*
- Di-*i*-buttersäuresulfon, Entsteh.
ders. 136 *R.*
- Di-*i*-butylacetal, Entst. *A. Claus*
u. E. Trainer 3008b.
- Dibutyryl, Uebf. in Monoxim deh.
Hydroxylamin *F. Münchmeyer 154a;*
1845 *a.*
- β - γ -Dicarboxy- γ -valerolacton,
Entst. aus Acetbernsteinsäure, Eig.
C. Rack 683 R.
- Diätyl, Entst. aus Jodätyl *V. Meyer*
641 *a.*
- Dichinolin, s. a. *G. Jellinek 754 R.*
- α - α -Dichinolin (aus Chinolin und
Natrium), Uebf. in Chinaldinsäure,
Anthranilsäure, Kyklothraustinsäure,
 α -Oxy-*i*-cinchomeronsäure *H. Weidel*
u. H. Strache 755 R.
- α - α -Dichinolin- α -disulfosäure,
Entst., Eig., Uebf. in Dioxydichino-
lin *H. Weidel u. Gläser 757 R.*
- α - α -Dichinolin- β -disulfosäure,
Entst., Eig., Uebf. in Dioxydichino-
lin *dies.* 757 *R.*
- α - α -Dichinolin-sulfosäure, Entst.,
Eig., Uebf. in Oxydichinolin *dies.*
757 *R.*

- β -Dichinolylin, Jodäthylat, Tetra-
bromderiv., Uebf. in *m*- und *ana*-
Chinolincarbonsäure, Pyridylchino-
linicarbonsäure *O. Fischer u. H. van*
Loo 2471*b*.
- β -Dichinolylindisulfosäure, Ent-
steh., Eig., Anal. *O. Fischer u. H. van*
Loo 2473*b*.
- α -Dichloräther, Entst. *A. Claus u.*
E. Trainer 3007*b*.
- Dichloräthylacetessigäther, Ent-
steh., Eig. *A. Isbert* 685*R*.
- Dichloräthylbenzol, Entst., Eig.
Istrati 62*R*.
- o-o*-Dichlor-*p*-amidophenol,
Entstehung, Eig., Salze *A. Kollrepp*
691*R*.
- Dichloranthracentetrabromid,
Eig., Uebf. in Dichlordibromanthra-
cen *W. Hammerschlag* 1106*a*; Entst.
aus Anthracen, Eig., Uebf. in Tetra-
chloranthracen *ders.* 1107*a*.
- Dichloranthrachinon, Entst. aus
Tetrachloranthracen, Eig. *ders.* 1109*a*.
- Dichloranthranilsäure, Entsteh.,
Eig., Amid *R. Dorsch* 66*R*.
- Dichlorbarbitursäure, Entst., Eig.
R. Behrend 827*R*.
- o-m'*-Dichlorbenzoësäure, Entst.
aus *o,m'*-Dichlortoluol, Eig., Baryum-
salz *E. Lellmann u. C. Klotz* 169*R*.
- o-p*-Dichlorbenzoësäure, Entst.
aus Dichlortoluol, Eig., Baryumsalz
dies. 169*R*.
- m-m'*-Dichlorbenzoësäure, Entst.
aus *m-m'*-Dichlortoluol, Eig. *dies.*
169*R*.
- m-p*-Dichlorbenzoësäure, Entst.
aus Dichlortoluol, Eig. *dies.* 168*R*.
- α - β -Dichlorbuttersäure, Entst.
aus Crotonaldehyd, Chlorid, Methyl-
äther *S. Zeisel* 749*R*.
- α - β -Dichlorbutyrinaldehyd, Entst.
aus Crotonaldehyd *ders.* 749*R*.
- Dichlor-*i*-chinolin, Entsteh. aus
Hippursäure, Eig., Uebf. in Tetra-
chlorid, *i*-Chinolin *L. Rügheimer*
1169*a*.
- Dichlor-*i*-chinolin (1,3), Entsteh.
aus Homo-*o*-phtalimid, Ueberf. in
Chlor-*i*-chinolin, *i*-Chinolin *S. Gab-*
riel 1655*a*; Uebf. in Aethoxychlor-
i-chinolin, Methoxychlor-*i*-chinolin
ders. 2355*b*.
- Dichlorchinon, Entst. *A. Kollrepp*
692*R*.
- Dichlorchinonchlorimid, Entst.
ders. 692*R*.
- p*-Dichlorchinondichloridimid,
Entst. aus Nitrosodimethylanilin, Eig.
R. Mühlau 2011*b*.
- Dichlordiäthylacetessigäther,
Entst., Eig. *S. James* 101*R*.
- Dichlordibromanthracen, Entst.
aus Dichloranthracentetrabromid,
Ueberführ. in Dibromanthrachinon
W. Hammerschlag 1107*a*.
- Dichlordibromanthracentetra-
bromid, Entstehung, Ueberführ.
in Tetrabromdichloranthracen *ders.*
1107*a*.
- 2,4-Dichlor-1,5-dioxy-3-amido-
pyridin, Entst. aus Glutazin, Eig.,
Anal., Aethoxyderiv. *H. Stokes u.*
H. v. Pechmann 2711*b*.
- Dichlorglycolsäure, Diamyläther,
Di-*n*-propyläther, Entst., Eig., Anal.
R. Anschütz u. F. Schönfeld 1444*a*;
Diäthyläther, Entst. aus Oxalsäure-
äther *R. Anschütz* 2159*b*.
- Dichlorisatosäure, Entsteh., Eig.
R. Dorsch 66*R*.
- Dichlor-*o*-kresol, Darst., Uebf. in
Chlortoluchinone *A. Claus und H.*
Schweitzer 927*a*.
- Dichlor-*m*-kresol, Darst., Uebf. in
Dichlortoluchinon *dies.* 930*a*.
- Dichlormethylacetessigäther,
Entst. aus Methylacetessigäther, Eig.
A. Isbert 685*R*.
- Dichlornaphtalin, Uebf. in *p*-Di-
chlor-*a*-naphtochinon, Dichlorphtalid
J. Guareschi 1155*a*.
- δ -Dichlornaphtalin, Ueberf. in
a-Chlorphtalsäure *ders.* 134*a*.
- Dichlor- β -naphtochinon, Entst.

- aus α -Amido- β -naphthol, Eig., Verh. gegen Alkali *Th. Zincke* 2499b.
- Dichlornaphthochinonanilid, Entst. aus Trichlornaphthalin, Eig., Anal. *A. Claus* u. *O. Schmidt* 3178b.
- Dichlor- α -naphthochlorchinon, Entsteh. aus Dichlornaphthochinon *A. Claus* 1143a.
- Dichlornaphthohydrochinon, Entsteh., Eig., Anal. *A. Claus* 1144a.
- Dichlor- β -naphthohydrochinon, Entst., Eig. *Th. Zincke* 2500b.
- Dichlornaphthol, Entsteh. aus β -Naphthol- β -disulfosäure *A. Claus* u. *O. Schmidt* 3174b.
- Dichlornaphthostyryl, Entst. aus α -Nitronaphthoölsäure, Eig., Anal. *A. Ekstrand* 1133a.
- Dichlornicotinsäure, Entstehung *E. Seiffert* 707 R.
- o-o*-Dichlor-*p*-nitrophenol, Entsteh., Uebf. in Dichloramidophenol *A. Kollrepp* 691 R.
- Dichloroxymethyluracil, Entst., Eig. *R. List* 826 R.; *R. Behrend* 827 R.
- p*-Dichlorphtalid, Entst. aus Dichlornaphthalin, Eig. *J. Guareschi* 1155a.
- Dichlorphtalsäure, Entsteh. aus Trichlornaphthalin, Salze *A. Claus* u. *O. Schmidt* 3175b.
- Dichlor-*p*-rosanilin, Entsteh. aus *p*-Toluidin dch. *o*-Chloranilin und Arsensäure, Eig. *K. Heumann* und *T. Heidlberg* 1989b.
- Dichlortoluchinon, Entsteh. aus Dichlor-*o*-kresol *A. Claus* und *H. Schweitzer* 927a.
- Dichlortoluchinon, isomer, Entst. aus Dichlor-*m*-kresol, Eig., Anal. *dies.* 931a.
- Dichlortoluhydrochinon, isomer, Entst. *dies.* 931a.
- o-m'*-Dichlortoluol, Entsteh. aus *o*-Toluidin, Eig. *E. Lellmann* und *C. Klotz* 169 R.
- o-p*-Dichlortoluol, Entstehg. aus *o*-Chlor-*p*-amidotoluol, Eigensch. *dies.* 169 R.
- m,m'*-Dichlortoluol, Entsteh. aus *m*-Chlor-*p*-acettoluid, Eig. *dies.* 169 R.
- m-p*-Dichlortoluol, Darst. aus Toluidin, Eig. *dies.* 168 R.
- Dichlorvinyläthyläther, Entsteh. Eig. *L. Godefroy* 293 R.
- Dichtigkeit, Best. einer Flüssigkeit *L. Amat* 434 R.
- Dicyandiamid, Const. *P. Klason* 138 R.
- Dicyanphenylhydrazin, Uebf. in Methylphenylcyantriazol *J. Bladin* 2599b.
- Dicyanthiophen, Entst. aus Thiophendisulfosäure, Eig., Anal., Uebf. in Thiophendicarbonsäure *H. Jaekel* 190a.
- Didecyl, Const., Ident. m. Eicosan *F. Krafft* 2218b.
- Didiazobenzolimid, Entsteh. aus *p*-Tetrazobenzol *P. Griess* 320a.
- Didym, Krystallform. verschiedener Salze *C. Morton* 388 R.; Wolframate und Molybdate *A. Cossa* 536 R.; Spectrum *E. Demarcay* 650 R.; *W. Crookes* 652 R.
- Didymhyperoxyd, Zus. *P. Cleve* 52 R.
- Didymmolybdat, Darst. *A. Cossa* 482 R.
- Digitalein, Ausscheidung, quant. Best. *R. Palm* 120 R.
- Digitalin, cumulative Wirkung *W. von der Heide* 33 R.; Ausscheidung, quant. Best. *R. Palm* 120 R.
- Digitin, Ausscheidung, quant. Best. *R. Palm* 120 R.
- Dihexamethylenmethylenjodid, Entst., Eig. *A. Wohl* 1845a.
- Dihydrocumaroxim, Entsteh. aus Cumaroxim *F. Tiemann* 1664a.
- Dihydrofurfuran, Entst. aus Erythrit, Eig., Dibromid *M. Henninger* 209 R.
- Dihydrooxylepidin, Entst. aus Oxylepidin *L. Knorr* u. *C. Klotz* 3301b.

- Dihydroxytoluchinoxalin, Schmp. *O. Hinsberg* 483 a.
- Dihydrophthalsäure, Entsteh. aus Phthalsäure, Uebf. in Dibromtetrahydrophthalsäure *A. Baeyer* 1807 a.
- Diimidodinaphtyl, Entst. aus Diamidodinaphtyl *P. Julius* 2551 b.
- α s-Dijodsuccinaminsäure, Entst. aus Diazosuccinaminsäure, Aethyläther *T. Curtius* u. *F. Koch* 2462 b.
- Dijodvinylamin, Entst. aus Gelatine *E. Buchner* u. *P. Curtius* 851 a.
- p*-Diketoexamethylentetracarbonsäure, Entst. aus Hydrochinontetracarbonsäure, Eig., Aether *J. Nef* 519 a.
- Diketone, Verh. gegen Hydroxylamin *F. Münchmeyer* 153 a.
- β -Dilatidin, Verh. vom Jodmethylat geg. Kali *Oechsner de Coninck* 702 R.
- γ -Dilatidin, Verh. vom Jodmethylat geg. Kali *ders.* 702 R.
- Dimethoxychinolin, Entst., Eig. *G. Goldschmidt* 759 R.
- Dimethoxyinchoninsäure, Entsteh. aus Papaverin, Eig. *ders.* 142 R.
- Dimethoxydiäthylacetessigäther, Entst., Eig. *S. James* 101 R.
- Dimethoxydihydrochlorchinolinlacton, Entst., Eig., Anal., Uebf. in Dioxydihydrochinolinlacton *C. Liebermann* u. *S. Kleemann* 2298 b.
- Dimethoxyhydrocarbostyryllacton, Entst. aus Nitromekoninessigsäure, Eig., Anal., Uebf. in Dimethoxydihydrochlorchinolinlacton *ders.* 2296 b.
- Dimethoxymethyläthylacetone, Entst., Eig. *S. James* 101 R.
- o-p*-Dimethylacetylbenzol, Entst. aus *m*-Xylol, Eig., Anal., Uebf. in *o-p*-Dimethylbenzoylameisensäure *A. Claus* 230 a.
- m-p*-Dimethylacetylbenzol, Entsteh. aus *o*-Xylol, Eig., Anal. *ders.* 232 a.
- α - β -Dimethylacrolein, Entst. aus Acetaldehyd dech. Propionaldehyd u. Natriumacetat, Eig., Uebf. in Dimethylallylalkohol, Valeraldehyd *A. Lieben* u. *S. Zeisel* 394 R.
- β -Dimethylacrylsäure, Entst. aus β -Dimethyläthylmilchsäure *D. Ustinow* 57 R.
- α - β -Dimethyläthyltricarbonsäure, Entst. aus Propenyltricarbonsäure, Eig., Aether, Ueberf. in α -Dimethylbernsteinsäure *C. Bischoff* u. *C. Rach* 683 R.
- α - β -Dimethylallylalkohol, Entst. aus Dimethylacrolein, Eig., Uebf. in Pentenylglycerin, Methyläthylcarbinol *A. Lieben* und *S. Zeisel* 394 R.
- p*-Dimethylamidobenzaldehyd, Entst. aus Dimethylanilin dech. Chloral *P. Boessneck* 365 a.
- Dimethylamidothiophenol, Entsteh. aus Dithiodimethylanilin *V. Merz* u. *W. Weith* 1575 a.
- Dimethylanilin, Uebf. in *m*-Nitrodimethylanilin *A. Groll* 198 a; Uebf. in Dimethylamidobenzaldehyd *P. Boessneck* 365 a; in Methylviolett dech. Perchlormethylmercaptan *B. Rathke* 397 a; Einw. von Kohlenstoffsulfochlorid, Ueberf. in Tetramethyldiamidothioketon *A. Kern* 889 P.; Condens. mit Cantharsäure *B. Homolka* 1088 a; Uebf. in Dithiodimethylanilin *V. Merz* u. *W. Weith* 1570; Uebf. in Methylacetanilid u. Trimethylphenylammoniumbromid dech. Acetylbromid *W. Stadel* 1947 b; Uebf. in *m*-Nitrobenzolazodimethylanilin, *m*-Chlorbenzolazodimethylanilin *W. Stadel* u. *H. Bauer* 1954 b; Nitrierung *K. Mertens* 2123 b.
- Dimethylantracen, Entstehung *L. Gresly* 686 R.
- α s-Dimethylanthrachinon, Entst. aus β -Benzoylmesitylensäure *E. Louise* 65 R.
- α -*m*- β -Dimethylanthrachinon, Entst. aus *m*-Xyloyl-*o*-benzoësäure, Eig. *K. Ells* 342 R.

- Dimethylantrachinoncarbon-
säure, Entst. *L. Gresly* 686 R.
- Dimethylantrachryson, Entst.
aus Krosorsellinsäure, Eig., Anal.,
Tetraacetylderiv. *E. Cahn* 755a.
- o-p*-Dimethylbenzoylameisen-
säure, Entst. aus *o-p*-Dimethyl-
acetylbenzol, Eig., Salze *A. Claus*
231a.
- o-m*-Dimethylbenzoylessig-
säure, Entst. aus *p*-Xyläthylkoton,
Eig., Anal., Salze *A. Claus* u. *F. Fickert*
3183b.
- m*-Dimethyl-*o*-benzylbenzoë-
säure, Entst., Eig. *L. Gresly* 686 R.
- s*-Dimethylbornsteinsäure, Ent-
steh. aus Propenyltricarbonsäure
C. Bischoff u. *C. Rach* 683 R.
- Dimethylechinolin, Entsteh. aus
o-Amidoacetophenon dch. Aceton,
Ident. *O. Fischer* 1037a.
- α - γ -Dimethylechinolin, Entst. aus
Anilin dch. Paraldehyd u. Aceton,
Eig., Salze, Sulfosäure *C. Beyer* 344 R.
- Dimethyl-*m*-chloranilin, Uebf. in
Methylacet-*m*-chloranilid dch. Acetyl-
bromid *W. Stadel* 1948b.
- Dimethyleumarilsäure, Entst. aus
p-Kresol dch. Acetehloressigäther,
Eig., Anal. *A. Hantzsch* u. *E. Lang*
1298a.
- Dimethyleyanursäure, Entst. aus
Trimethyleyanursäureäther oder Tri-
methylsulfoeyanurat, Eig., Anal.,
Salze, Uebf. in Dimethyl-*i*-cyanur-
säure *A. W. Hofmann* 2067b.
- Dimethyl-*i*-cyanursäure, Entst.
aus Dimethyleyanursäure od. Methyl-
harnstoff, Salze, Krystfr. *ders.* 2069b.
- Dimethyldiamidocyanursäure,
Entstehung aus Trichloracetnitril
A. Weddige 68 R.
- Dimethyldiamidoperechlorky-
anidin, Entst., Eig. *ders.* 68 R.
- Dimethyldi-*p*-chlor-*p*-pheny-
lendiamin, Entst. aus Nitrosodi-
methylamin dch. Salzsäure *R. Möhlau*
2012b.
- Dimethyldipiperidyl, Entst. aus
Dipiperidyl, Eig., Anal. *A. Liebrecht*
2596b.
- Dimethylfumarsäureanhydrid
C. Rach 683 R.
- Dimethylhomo-*o*-phtalimid,
Entst. aus Homo-*o*-phtalimid, Eig.,
Anal. *J. Gabriel* 2364b.
- Dimethylhomopyrocatechin,
Entst. aus Papaverin *G. Goldschmidt*
142 R.
- Dimethylindol(1,2), Entsteh. aus
Acetonmethylhydrazin, Schmelzp.
E. Fischer 1565a; 829 R; *J. Degen*
829 R.
- Dimethylindol(1,3), Entst. *J. De-
gen* 829 R.
- Dimethylindol(2,3), Entsteh. aus
Aethylmethylketonphenylhydrazin,
Eig., Nitrosoderiv. *E. Fischer* 1565a;
829 R.
- Dimethylindolearbonsäure (1,2,
3), Entst. aus Methylphenylhydrazin-
acetessigäther, Eig. *ders.* 1569a.
- Pr* 1n, 2, 3 Dimethylindolearbon-
säure, Entst. *J. Degen* 829 R.
- Dimethylindolessigsäure(1,2,3),
Entsteh. aus Methylphenylhydrazin-
lävulinsäure, Eig., Ueberf. in Tri-
methylindol *E. Fischer* 1568a; Entst.
J. Degen 829 R.
- s*-Dimethylmalondimethylamid,
Verh. zu Salpetersäure *A. Franchi-
mont* 14 R.
- Dimethylmalontetramethyl-
amid, *ders.* 14 R.
- Dimethylnaphtochinolin, Entst.
aus β -Naphthylamin, Eig. *H. Reed* 26R.
- α - α -Dimethylnicotinsäure, Ent-
steh. aus Lutidindicarbonsäure, Eig.,
Anal., Salze, Ueberf. in Pyridintri-
carbonsäure, *i*-Cinchomeronsäure
L. Weiss 1308a.
- s*-Dimethyloxamid, Verh. zu Sal-
petersäure *A. Franchimont* 13 R.
- Dimethyl-*m*-phenyldiamin,
Entsteh. aus *m*-Nitrodimethylanilin,
Eig., Salze *A. Groll* 200a.

- Dimethyl-*p*-phenylendiamin, Entst. aus Nitrosodimethylanilin deh. Salzsäure *R. Mühlau* 2011 *b*.
- Dimethylpiperidin, Einw. von Brom *G. Merling* 2628 *b*; siehe a. *B. Rathke* 2796 *b*.
- Dimethylpyridondicarbon-säure, Entst. aus Diacetylaceton-dicarbon-säuredehydrid, Eig., Platinsalz *M. Conrad* u. *M. Gutzeit* 24 *a*.
- α - α -Dimethylpyrrol, Ueberf. in Azoverbindungen deh. Diazobenzol *O. Fischer* u. *E. Hepp* 2258 *b*.
- Dimethylpyrrolearbonessig-säure, Entsteh. aus α - β -Diacetylglutarsäure, Eig., Anal., Ester, Uebf. in Trimethylpyrrol *L. Knorr* 48 *a*.
- m*-Dimethylpyrrolbenzoesäure, Entsteh. aus Acetonylaceton durch *m*-Amidobenzoësäure, Eig., Anal. *C. Paul* u. *C. Schneider* 559 *a*.
- o*-Dimethylpyrrolphenol, Entst. aus Acetonylaceton deh. *o*-Amidophenol, Eig., Anal. *dies.* 558 *a*.
- Dimethylsulfuranin, Krystform. der Nitrate der Isomeren *R. Nietzki* 3164 *b*.
- Dimethylthialdin, Entsteh. aus Methylthialdin, Jodhydrat *W. Markwald* 2381 *b*.
- Dimethyltoluchinoxalin, Platinsalz *O. Hinsberg* 487 *a*.
- α -Dimethylumbellsäure, Entst. aus Umbelliferon, Eig., Salze *W. Will* u. *P. Beck* 1778 *a*.
- β -Dinaphthol, Uebf. in α - α -Dinaphthyl *P. Julius* 2549 *b*.
- α - α -Dinaphthyl, Entst. aus β -Dinaphthol, Ueberf. in Nitrodinaphthyl, Dinitedinaphthyl *ders.* 2459 *b*.
- Di- β -naphthylamidocyanurchlorid, Entst. aus Cyanurchlorid durch β -Naphthylamin, Eig., Anal. *H. Fries* 2057 *b*.
- Dinaphthylamin, Uebf. in Thiodinaphthylamin *C. Ris* 2241 *b*.
- β -Dinaphthylamin, Uebf. in β -Naphthol, β -Naphthylamin *ders.* 2016 *b*.
- β -Dinaphthylcarbazol, Entst. aus Thiodinaphthylamin, Eigensch., Anal. *ders.* 2242 *b*.
- β -Dinaphthylharnstoff, Entsteh. aus β -Carbodinaphthylimid, Eig., Anal. *A. Huhn* 2406 *b*.
- Dinaphthylimid, Entst. aus Thiodinaphthylamin, Eig., Anal., Acetyl-deriv. *C. Ris* 2242 *b*.
- Di- α -naphthylphenylcarbinol, Entsteh., Eig., Anal. *K. Ells* und *G. Steinicke* 1968 *b*.
- Dinaphthylthioharnstoff, Ueberf. in Carbodinaphthylimid *A. Huhn* 2405 *b*.
- Dinitrile, Eig. *L. Henry* 681 *R*.
- Dinitroacettoluid, Darst., Ueberf. in Diamidoacettoluid, Aethenyltri-amidotoluol *S. Niementowski* 715 *a*.
- Dinitroäthoxytetrahydroäthyl-chinolin, Entsteh., Eig., Anal. *O. Fischer* u. *C. Kohn* 1048 *a*.
- Dinitro-*o*-äthyltoluol, Entsteh. aus Äthyltoluol, Anal. *A. Claus* u. *E. Pieszeck* 3090 *b*.
- Dinitroamidophenol, Entst. aus Dinitroanilin, Eig., Salze *E. Lippmann* u. *F. Fleissner* 396 *b*.
- Dinitroanilin, Ueberf. in Dinitroamidophenol *dies.* 396 *R*.
- Dinitroazobenzol, Entst. aus Azobenzol *J. Janovsky* 441 *R*.
- o*-*p*-Dinitroazobenzol, Entst. aus *o*-Nitrazobenzol, Eig. *ders.* 441 *R*.
- m*-*m*-Dinitroazobenzol, Uebf. in Trinitroazobenzol *ders.* 440 *R*.
- m*-*p*-Dinitroazobenzol, Entst. aus Azobenzolsulfosäure, Eig. *ders.* 441 *R*.
- m*-Dinitrobenzol, Uebf. in *m*-Nitranilin deh. Zinnchlorür *R. Anschütz* u. *F. Heusler* 2161 *b*.
- Dinitro-*o*-benzylphenol, Entst. Eig. *E. Rennie* 439 *R*.
- Dinitrobrombenzol, Uebf. in Dinitrosulfoeyanbenzol *P. Austen* und *F. Smith* 546 *R*.
- Dinitrobrom-*ps*-cumol (2, 5, 6, 1, 3, 4), Entst. aus Brom-*ps*-cumol,

- Eig., Anal. *W. Kelbe* u. *K. Pathe* 1548a.
- Dinitrobrom-*ps*-cumol (5, 6, 2, 1, 3, 4), Entsteh. aus Brom-*ps*-cumol, Eig., Anal. *dies.* 1551a.
- Dinitrobrom-*a*-naphthylphenylketon, Entst. aus Brom-*a*-naphthylphenylketon *K. Elbs* u. *G. Steinicke* 1966b.
- o*-Dinitrocyandibenzyl, Entsteh. aus *o*-Nitrobenzylchlorid, Eig., Anal. *E. Bamberger* 2637b.
- p*-Dinitrodiazoäthylamidobenzol, Entst., Eig. *R. Meldola* und *F. Streetfield* 603 R.
- m-m*-Dinitrodiazoamidobenzol, Entst. aus Diazo-*m*-nitranilin, Eig., Anal., Äthylderiv., Benzylderiv. *dies.* 3243b.
- m-p*-Dinitrodiazoamidobenzol, Entst. aus Diazo-*m*-nitranilin dch. *p*-Nitranilin, Eig., Anal., Äthylderiv., Benzylderiv. *dies.* 3240b.
- p*-Dinitrodiazoamidobenzol, Entst., Eig. *dies.* 603 R.
- Dinitrodiazobenzylamidobenzol, Entst., Eig., Anal. *dies.* 3249b.
- o*-Dinitrodibenzylanilin, Entst. aus *o*-Nitrobenzylchlorid, Eig., Anal. *E. Lellmann* u. *C. Stickel* 1608a.
- Dinitrodimethylamidophenol, Entst., Eig., Uebf. in Dinitroresorcin *E. Lippmann* u. *F. Fleissner* 26 R.
- Dinitrodimethylanilin, Entst. aus Dimethylanilin, Eig., Anal., Uebf. in Tetranitrodimethylazobenzol *K. Mertens* 2124b; Uebf. in Dinitrodimethylamidophenol durch alkohol. Cyankalium *E. Lippmann* u. *F. Fleissner* 26 R.
- Dinitrodinaphthyl, Entst. aus Dinaphthyl, Eig., Anal., Uebf. in Diamidodinaphthyl *P. Julius* 2550b.
- Dinitrodiphenylamin, Uebf. in Diamidodiphenylamin *A. Bernthsen* 424a.
- Dinitrohexyldiphenylmethan, Entst., Eig. *F. Kraft* 2987b.
- p*-Dinitrohydrobenzoinessigsäureester, Entst., Eig. *K. Elbs* u. *F. Bauer* 688 R.
- Dinitrohydrochinon, Uebf. in Diamidhydrochinon *R. Nietzki* und *J. Preusser* 2247b; Methyläthyläther *F. Fiala* 141 R.
- Dinitro-*a*-naphthoësäure, Schmp. 215°, Entst. aus Nitronaphthoësäure (Schmp. 239°), Eig., Anal., Äthyläther, Uebf. in Nitroamidonaphthoësäure *A. Ekstrand* 1984b; Schmp. 265°, Uebf. in Diazoxynaphthoësäure, Trinitronaphthoësäure *ders.* 1985b.
- Dinitronaphthol, Uebf. in Dinitronaphthylamin *O. Witt* 2032b; physiologische Wirkung *P. Cazeneuve* u. *R. Lépine* 33 R.
- Dinitronaphtholsulfosäure, physiologische Wirkung *dies.* 34 R.
- Dinitronaphthylamin, Entst. aus Dinitronaphthol *O. Witt* 2032b; Entst. aus Dinitracetnaphthalid dch. Schwefelsäure *R. Meldola* 2683b.
- Dinitrooctylbenzol, Entsteh. aus Octylbenzol, Eig., Anal. *F. Ahrens* 2724b.
- Dinitrooxyhydroäthylchinolin, Äthyläther (Entst., Eig.) *C. Kohn* 602 R.
- Dinitro-*a*-oxyphthalsäure, Identität mit Juglonsäure, Entst. aus *a*-Oxyphthalsäure, Kaliumsalz *A. Bernthsen* u. *A. Semper* 167a.
- o-p*-Dinitrophenol, *m*-Nitrobenzoesäureäther, *p*-Nitrobenzoesäureäther *G. Neumann* 2021b.
- m-p*-Dinitrophenol, *m*-Nitrobenzoesäureäther *ders.* 2980b.
- Dinitrophenylsulfid, Entst., Eig. *P. Austen* u. *F. Smith* 547 R.
- Dinitroprehunitol, Entst. aus Prehunitol, Eig., Anal. *O. Jacobsen* 1214a.
- β - γ -Dinitropropylalkohol, Salpetrigsäureäther (Entst. aus Allylalkohol dch. Glycerintrinitrit) *G. Bertoni* 98 R.
- Dinitropyrrrol, 2 isomere, Entst. aus

- α -Carbopyrrolsäure, Eig., Anal. *G. Ciamician u. P. Silber 1080a.*
- Dinitrosorcin, Entst. aus Dinitrodimethylamidophenol *E. Lippmann u. F. Fleissner 26 R.*
- Di-*i*-nitrosoaceton, Entsteh. aus Acetondicarbonsäure, Eig., Anal. *H. von Pechmann und K. Wehsarg 2465b.*
- α - β -Dinitrosonaphthalin, Entsteh. aus *o*-Naphthalin- α -oxim- β -imid, Eig., Anal. *M. Ilinski 349a.*
- o*-Dinitrostilben, Entst. aus *o*-Nitrobenzylchlorid *K. Elbs 687 R.*
- p*-Dinitrostilben, Dibromid (Uebf. in *p*-Dinitrotolan), Dinitrohydrobenzoesigsäureester *K. Elbs und F. Bauer 688 R.*
- Dinitrosulfoeyanbenzol, Entst. aus Dinitrobrombenzol, Eig., Uebf. in Dinitrophenylsulfid *P. Austen u. F. Smith 546 R.*
- p*-Dinitrotolan, Entst. aus Dinitrostilben, Eig. *K. Elbs und F. Bauer 688 R.*
- Dinitro-*p*-tolilbenzoïn, Entsteh., Eig. *K. Voigt 595 R.*
- o-p*-Dinitrotoluol, Ueberf. in *o*-Amido-*p*-nitrotoluol *R. Anschütz u. F. Heuser 2161b.*
- Dinitro-*p*-xylenol, Entsteh. aus Xylenolsulfosäure, Eig., Anal. *St. v. Kostanecki 2321b.*
- Dinitro-*p*-xylol, Entsteh., Const. *E. Nölling u. C. Geissmann 144a.*
- m*-Dinitro-*p*-xylol, Ueberführ. in *p*-Xylolein *St. v. Kostanecki 2318b.*
- (6.2) Dinitro-*m*-xylolsulfosäure, Entst., Salze *A. Claus u. E. Schmidt 1424a.*
- (6.5) Dinitro-*m*-xylolsulfosäure, Entst., Eig., Salze, Chlorid, Amid *dies. 1425a.*
- Dinonyl, Entsteh. aus Nonylalkohol *F. Kraft 2220b.*
- Dioxyadipinsäure, Entsteh. aus Erythrit, Eig., Salze *S. Przybytek 873 R.*
- sym*-Dioxybenzoësäure, Ueberf. in Anthrachryson, Xanthopurpurin *E. Noah 332a.*
- o*-Dioxybenzophenon, Entst. aus Diphenylenketonoxyd, Eig., Phenylhydrazinderiv., Oxim, Methyläther, Aethyläther, Acetyläther *C. Grache u. A. Feer 2609 b.*
- α -Dioxychinolin, Entstehung aus α -Chinolindisulfosäure, Eig., Anal. *W. La Coste u. F. Valeur 997a.*
- p*-Dioxychinon, Entst. aus Dioxychinontereptalsäure, Eig., Anal. *K. Loewy 2387b.*
- Dioxychinondicarbonsäure, Entst. aus Succinylbernsteinsäureäther, Eig., Anal., Salze *A. Hantzsch u. K. Loewy 27a; s. a. Dioxychinontereptalsäure.*
- Dioxychinontereptalsäure, Darst. des Aethers, Natriumsalz, Uebf. in *p*-Dioxychinon, Tetraoxytereptalsäure, Formyldichloressigester *K. Loewy 2385b.*
- Dioxycinchoninsäure, Dimethyläther (Entst. aus Papaverin) *G. Goldschmidt 142 R.*
- (α)-Dioxy- α - α -dichinolin, Entst. aus Dichinolindisulfosäure, Eig. *H. Weidel u. Gläser 757 R.*
- (β)-Dioxy- α - α -dichinolin, Entst., Eig., Diacetylderiv. *dies. 757 R.*
- Dioxydihydrochinolinlacton, Entst. aus Dimethoxydihydrochlorchinolinlacton, Eig., Anal. *C. Liebermann u. S. Klemann 2299b.*
- Dioxydimethylanilin, Entst. aus Dithiodimethylanilin, Eig., Anal. *V. Merz u. W. Weith 1573a.*
- m*- α -Dioxymethylcumarilsäure, Entst. aus Phloroglucin, Eig., Anal. Aether *E. Lang 2934b.*
- Dioxymethyläthylacetessigäther, Entst., Eigensch. *S. James 101 R.*
- Dioxyphenylessigdicarbon-säure, Entst. aus Acetondicarbon-säure, Eig., Anal., Salze, Aether.

- Ueberf. in Orcin *H. Cornelius* und *H. v. Pechmann* 1448a.
- Dioxyipyridincarbonsäure, Uebf. in Oxalimid *H. Ost* und *A. Mentz* 3228b.
- Dioxystearinsäure, Entsteh. aus Oleinsäure durch Oxydation, Eig., Salze, Ueberf. in Jodstearinsäure *A. Saytzev* 20 R.; isomer, Entsteh. aus Elaidinsäure, Eig. *ders.* 21 R.
- Dioxyterephthalsäure, Nichtüberführbarkeit in Succinylobernsteinsäure *F. Herrmann* 702a; cfr. *ders.* 1174a; Ueberführ. in Nitransilsäure *K. Loewy* 2336b.
- p*-Dioxyterephthalsäure, Verh., Ueberf. in Succinylobernsteinsäure *A. Baeyer* 428a.
- Dioxytrimethylpyrrolin, Entst. aus Diacetonamin *H. Weil* 300 R.
- Diphellandren, Entst., Eig. *L. Pesci* 874 R.
- Diphenacylossigsäure, Entst., Eig., Anal., Salze *W. Kues* u. *C. Paal* 3147b.
- Diphenacylmalonsäure, Entsteh. aus Bromacetophenon dch. Natriummalonsäureester, Eig., Anal., Aether *dies.* 3146b.
- Diphenäthylloxamid, Entst. aus Phenäthylamin, Eig., Anal. *A. Neubert* 1825a.
- Diphenäthylthioharnstoff, Entst. aus Phenäthylamin, Eig., Anal., Acetylderiv. *ders.* 1824a.
- Diphensäure, Uebf. in Bromdiphensäure, Dibromdiphensäure *A. Claus* u. *M. Erler* 3149b.
- Diphenyl, Ueberf. in Fluoren, Diphenyldiphenylmethan dch. Methylchlorid *P. Adam* 672 R.
- Diphenylacetoxim, Darst., Uebf. in Bouzanilidinidechlorid *E. Beckmann* 989a.
- Diphenyläthan, Einw. von Salpetersäure, Ueberf. in Diphenyläthylenglycolnitrit, Diphenylvinylnitrit, Dininitrit *R. Anschütz* und *E. Romig* 674 R.
- Diphenyläthylenglycolnitrit, Entst. aus Diphenyläthan, Eigensch. *R. Anschütz* u. *E. Romig* 675 R.
- Diphenylamin, Entst. aus Phenol, quant. Best. *V. Merz* u. *P. Müller* 2901b; Uebf. in *p*-Nitrosodiphenylamin *O. Fischer* u. *E. Hepp* 2994b; Pikrat *A. Smolka* 144 R.; Einw. von Fumarsäure, Maleinsäure *A. Piutti* 555 R.; Uebf. in Diphenylazophenylin *E. v. Bandrowski* 754 R.
- Diphenylaminfumarid, Entsteh., Eig. *A. Piutti* 555 R.
- Diphenylazonaphthionsäure, Entsteh. aus Tetrazodiphenylderiv. *M. Lange* 1699a; *C. Martius* 1755a.
- Diphenylazophenylin, Entst. aus Diphenylamin, Eig., Uebf. in Diphenylphenyldiamin *E. v. Bandrowski* 754 R.
- Diphenylechinolymethan, Entst. aus Amidotriphenylmethan, Eig., Anal., Salze *O. Fischer* u. *A. Fränkel* 749.
- Diphenyldiphenyldiarnamat, Entst., Eig. *L. Snape* 349 R.
- Diphenyldiisocyanensäure, Entsteh. aus Benzidin oder Phenyleyanat, Eig., Uebf. in Diphenyldiurethan *ders.* 348 R.
- N-p*-Diphenylen- α -dimethyldiphenyldipyrrol- β -dicarbonsäureäther, Entst. aus Acetophenonacetessigäther, Eig., Anal. *C. Paal* u. *C. Schneider* 3161b.
- Diphenyldiurethan, Entst., Eig. *L. Snape* 348 R.
- Diphenylenketonoxyd, Uebf. in *o*-Dioxybenzophenon *C. Graebe* u. *A. Feer* 2609b.
- Diphenylen-naphthazinsulfosäure, Uebf. in Eurchodolderiv. dch. Kalischmelze *O. Witt* 2791b.
- Diphenylen-naphthochinoxalinsulfosäure, Entst. aus α - β -Naphtylendiaminsulfosäure dch. Phenanthrenchinon, Eig., Anal. *ders.* 1721a.
- N-p*-Diphenylen- α -tetramethyl-

- dipyrrol, Entst. aus Acetonyl-aceton deh. Benzidin, Eig., Anal. *C. Paul u. C. Schneider* 3158*b*.
- Diphonylfumaraminsäure, Entst., Eig. *A. Piatti* 555 *R*.
- Diphonylglyoxim, Oxydation *S. Gabriel u. M. Koppe* 1147*a*.
- Diphenylharnstoff, Uebf. in Triphenylguanidin *A. Barr* 1765*a*; Einwirk. auf Acetessigäther *R. Behrend* 395 *R*.
- Diphenylhydrazidoeyanurchlorid, Entst., Eig., Anal. *H. Fries* 2060*b*.
- Diphenylindol (2, 3), Entst. aus Desoxybenzoinphenylhydrazin, Eig. *E. Fischer* 1566*a*; 829 *R*.
- Diphenylmethylphthalid, Entst. aus Diphenyl-*m*-xylymethan, Eig., Anal., Uebf. in Methyltriphenyloxymethan-*o*-carbonsäure *W. Hemilian* 3063 *b*.
- Diphenylphenylendiamin, Entst. aus Diphenylazophenylin, Eig. *E. v. Bandrowski* 754 *R*.
- Diphenylphthalidecarbonsäure, Entst. aus Diphenyl-*m*-xylymethan, Eig., Anal., Ueberf. in Triphenylmethandiacarbonsäure *W. Hemilian* 3067*b*.
- Diphenylselenharnstoff, Entst. aus Phenylsenfö, Eig., Anal. *H. Stolle* 2351*b*.
- Diphenylsiliciumchlorid, Entst. aus Tetrphenylsilicium, Eig. *A. Polis* 1019*a*.
- Diphenylstibinchlorid, Entst., Eig. *A. Michaelis u. A. Reese* 445 *R*.
- Diphenylstibinsäure, Entst., Eig. *idies.* 445 *R*.
- Diphenylsulfon, Entst. aus Sulfo-benziddisulfosäure, Eigensch., Anal. *R. Otto u. A. Rössing* 3127*b*.
- Diphenylsulfondimethylaceton, Entst. aus Phenylsulfonaceton, Eig. *R. Otto* 1642*a*.
- Diphenylsulfondimethylmethan, Entst. aus Dithiophenyldimethylmethan, Eig. *E. Baumann* 2810*b*.
- Diphenylthiönylmethan, Entst. aus Thiophen durch Benzhydrol, Eig., Anal., Benzoladdition *L. Levi* 1624*a*.
- Diphenylthiosemicarbazidecarbonsäure, Entst., Eig. *A. Roder* 830 *R*.
- Diphenyl-*m*-toluylendiamin, Entst. aus Orcin deh. Anilin, Eig., Diacetylverbdg., Dibenzoylverbdg., Dinitrosoverbdg., Dimethylverbdg. *A. Zega u. K. Buch* 488 *R*.
- Diphenyltoluylendicarbamat, Entst., Eig. *L. Snape* 349 *R*.
- s*-Diphenyl-*p*-tolylguanidin, Entst. aus Thiocarbamilid deh. *p*-Toluidin, Eig., Anal. *A. Hahn* 2412*b*.
- as*-Diphenyl-*p*-tolylguanidin, Entst. aus Carbophenyl-*p*-tolylimid, Eig., Anal. *ders.* 2409*b*.
- Diphenylvinylnitrit, Entst., Eig. *R. Anschütz u. E. Romig* 675 *R*.
- Diphenyl-*o*-xylylmethan, Entst. aus Benzhydrol deh. *o*-Xylol, Eig., Anal., Uebf. in Triphenylcarbinolcarbonsäure *W. Hemilian* 3069*b*.
- Diphenyl-*m*-xylylmethan, Entst. aus Benzhydrol deh. *m*-Xylol, Eig., Anal., Uebf. in Diphenylmethylphthalid, Diphenylphthalidecarbonsäure *ders.* 3061*b*.
- Diphtalyl, Entsteh. *C. Graebe und P. Guye* 695 *R*.
- Diphtalylamidochinon, Entsteh. *A. Piatti* 696 *R*.
- Diphtalylimid, Entst., Eig. *C. Graebe u. P. Guye* 696 *R*.
- Diphtalylactonsäure, s. a. Diphtalylimid.
- β -Dipicolin, Vorh. von Jodmethylat geg. Kali *Oechsner de Coninck* 702 *R*.
- Dipiperidyl, Entst. aus Nicotin, Eig., Anal., Salze, Diacetylderiv., Uebf. in Dimethylpiperidyl, Trimethylpiperidyl *A. Liebrecht* 2590*b*.
- Dipropylamin, Entst., Eig. *C. Vincent* 680 *R*.
- Dipropylcarbinol, Entst. aus Bu-

- tyron deh. Propyljodid *D. Ustinow* u. *A. Saytzev* 61 R.
- Di-*i*-propylindigo, Entst. aus *o*-Nitrocumenylacrylsäure *O. Widman* 261a.
- Dipropylphenylendiamin, Entst. aus Nitrosodipropylanilin *A. Mandl* 397 R.
- Dipyridin, Verh. von Jodmethylat geg. Kali *Oechsner de Coninck* 702 R.
- Dispersionsformeln, experimentelle Prüfung der älteren u. neueren *J. Brühl* 2821 b.
- Dispersionspolarimeter zur Best. der Drehung der Polarisationssebene für polarisiertes monochromatisches Licht beliebiger Wellenlänge *J. Seyffert* 151 P.
- Dissociation wasserhaltiger Salze und daraus abgeleitete Folgerungen über die Const. der Salzbestandtheile *W. Müller-Erzbach* 3 R.; des Bromhydrats *H. Bakhuis-Roozeboom* 90 R.; flüssiger Verbindungen, Gesetz von Debray u. Wiedemann *ders.* 196 R.; des Untersalpetersäuredampfes *L. Natanson* 280 R.; des Bromhydrat-*J. van't Hoff* 281 R.; des Calciums carbonats u. Calciumhydroxyds *H. Le Chatelier* 478 R.; Contactwirkung *A. Irving* 644 R.
- Disulfide, Uebf. in Mercaptan deh. Kaliumsulfid *R. Otto* u. *A. Rössing* 3129 b.
- Disulfidglycolsäure, Entst. aus Rhodaninsäure, Sulfoglycolsäure *J. Ginsburg* u. *S. Bondzynski* 115a.
- Ditetramethylenketon, Entst. aus Tetramethylencarbonsäure, Eigsch., Anal., Oxim *H. Colman* u. *W. Perkin* (jun.) 3113 b.
- Dithioacetoneessigsäure, Entsteh. aus Aceton deh. Thioglycolsäure, Eig. *J. Bongartz* 1933 b.
- Dithioacetophenoneessigsäure, Entst. aus Acetophenon deh. Thioglycolsäure, Eig. *J. Bongartz* 1933 b.
- Dithioacetylbenzaldehyd, Entst. aus Benzaldehyd deh. Thioacetsäure *ders.* 1935 b.
- Dithioäthyl dimethylmethan, Ueberf. in Diäthylsulfondimethylmethan *E. Baumann* 2808 b.
- α -Dithioäthylpropionsäure, Ueberf. in Äthylidendiäthylsulfon *R. Escales* u. *E. Baumann* 2814 b.
- Dithioaldehyd-*i*-sulfocyanwasserstoffsäure, Entsteh. aus Thialdin, Eig., Anal. *W. Markwald* 1828 a.
- Dithiobenzaldehydessigsäure, Entsteh. aus Thioglycolsäure durch Benzaldehyd, Eig., Uebf. in Benzylidendimethyldisulfon *J. Bongartz* 1932 b.
- Dithiobenzophenoneessigsäure, Entst. aus Benzophenon deh. Thioglycolsäure *ders.* 1933 b.
- Dithiocyanursäure, Entsteh. aus Rhodanwasserstoff, Salze *P. Klason* 137 R.
- Dithiodiacetonsäure, Entst., Eig., Äther *J. Lovén* 136 R.
- Dithiodimethylanilin, Entst. aus Dimethylanilin durch Chlorschwefel, Eig., Anal., Platinsalz, Ueberführ. in Dioxydimethylanilin, Dithiodimethylanilin *V. Merz* und *W. Weith* 1571 a.
- Dithioharnstoffdichlorid, Entst. aus Trichlormethylsulfchlorid deh. Thioharnstoff *G. Mc. Gowen* 245 R.
- Dithioharnstoffdijodid, Entst., Eig. *ders.* 246 R.
- Dithionsäure, Entst. von Schwefelsäure bei Darst. *W. Spring* und *E. Bourgois* 656 R.
- β -Dithiophenylbuttersäure, Äthyläther, Entsteh. aus Phenylmercaptan deh. Acetessigäther, Eig., Ueberf. in Thiophenylcrotonsäure *R. Escales* u. *E. Baumann* 1790 a.
- Dithiophenyldimethylmethan, Ueberf. in Diphenylsulfondimethylmethan *E. Baumann* 2810 b.
- Dithiophenylphenylessigsäure,

- Entst. aus Phenylmercaptan durch Benzoylameisensäure, Eig., Anal. *R. Escates u. E. Baumann* 1789b.
- Dithiophenylpropionsäure, Entsteh. aus Phenylmercaptan durch Brenztraubensäure, Eig., Anal. *dies.* 1787a; Uebf. in Aethylidendiphenylsulfon *dies.* 2815b.
- γ -Dithiophenylvaleriansäure, Entst. aus Phenylmercaptan durch Lävulinsäure, Eig., Anal. *dies.* 1795a.
- Dithiopyrotraubensäureessigsäure, Entsteh. aus Pyrotraubensäure durch Thioglycolsäure, Eig. *J. Bongartz* 1934b.
- Dithiozimmtaldehydessigsäure, Entst. aus Zimmtaldehyd deh. Thioglycolsäure, Eig. *ders.* 1932b.
- Dithymylcarbonat, Entsteh. aus Thymyläthylcarbonat, Eig., Anal. *G. Bender* 2268b.
- Ditoluylondiamidocyanurchlorid, Entsteh., Eig., Anal. *H. Fries* 2058b.
- p*-Ditolylicarbonat, Entsteh. aus *p*-Tolyläthylcarbonat, Eig. *G. Bender* 2268b; 2949b.
- Di-*o*-tolylharnstoff, Verhalten bei Erhitzen *A. Barr* 1769a.
- Di-*p*-tolylharnstoff, Uebf. in Tri-*p*-tolylguanidin *ders.* 1768a.
- Di-*o*-tolyl-*p*-phenylendiamin, Entst. aus Hydrochinon durch *o*-Toluidin, Eig. *M. Philip* 597R.
- Di-*p*-tolyl-*m*-phenylendiamin, Entst., Eig., Salze, Diacetylderiv., Dibenzoylverbindg., Dinitrosderiv., Dimethylderiv. *A. Hatschek u. A. Zega* 246R.
- Di-*p*-tolyl-*p*-phenylendiamin, Entst., Eig., Salze, Diacetylderiv., Dibenzoylderiv., Dinitrosderiv., Dimethylderivat *dies.* 247R.
- Ditolylsulfonacetone, Entsteh. *R. Otto* 1643a.
- Dithymylcarbonat, Entst. aus Thymyläthylcarbonat, Eig., Anal. *G. Bender* 2268b.
- Diundocylsäure, Eig., Salze, Entst. bei Ricinusöldest. *C. Brunner* 2224b.
- Di-*i*-valeriansäuresulfon, Entst. aus Thiodi-*i*-valeriansäure *J. Lovén* 136R.
- Di-*p*-xylylcarbinol, Entst., Eig., Anal. *K. Elbs u. G. Olberg* 408a.
- Di-*p*-xylylketon, Entst. aus *p*-Xylol deh. Phosgen, Eig., Anal., Uebf. in Dixylylcarbinol, Trimethylanthracen *dies.* 408a.
- Dotriacontan, Constitution *F. Kraft* 2218b.
- Drehungsvermögen, Zus. mit chemischem Charakter *A. Oudemans* (jun.) 1R.; des bromwasserstoffsäuren Glucosamins *F. Tiemann* 155a.
- Drüsen, Function *P. Ehrlich* 107R, *H. Dreser* 577R.
- Düngemittel, aus Thonerdephosphaten *W. Pierce* 153P.
- Dünger, Bestimmung von Stickstoff *O. Reitmaier u. A. Stutzer* 371R.; Best. von Thonerde und Eisenoxyd *R. Thomson* 413R.; aus Blut *v. Stein* 633P.
- Duodecylamid, Entst. aus Tridecylamid *A. Lutz* 1441a; Entst. aus Tridecylamid, Eig., Salze. Ueberf. in Duodecylnitril *ders.* 1440a.
- Duodecylnitril, Entst., Ueberf. in Duodecylamid *ders.* 1441a.
- Durol, Einw. v. Schwefelsäure, Entst. von Hexamethylbenzol, Phegmithol, Ueberf. in Duroldisulfosäure *O. Jacobsen* 1209a; Uebf. in *o*-Tetrachlordurol *A. Colson u. H. Gautier* 396R.
- Duroldisulfosäure, Entst., Amid *O. Jacobsen* 1217a.
- Duroltetrachlorid, Entsteh., Eig. *A. Colson* 689R.
- Dysprosium Spectrum, *Lecoq de Boisbaudran* 388R.; *W. Crookes* 651R.

E.

- Egonin, Verh. gegen Barythydrat, Phosphorpentachlorid u. Chloroform *C. Merck* 3002b.

- Ei-Nuclein im Dotter der Hühner *A. Kossel* 316 R.
- Eisen, Verbesserung des Entphosphorungsprocesses von Thomas C. *Scheibler* 1883 b; Trennung von Titan *F. Gooch* 117 R.; Ausgleichung der Wärme in Flusseisenblöcken *J. Gjers* 122 P.; Reduction von Erzen *G. Westmann* 151 P.; schnelle Best. von Kohlenstoff, Phosphor, Mangan, Silicium, Schwefel im Stahl *Perillon* 181 R.; Gewinnung von Phosphaten aus phosphorhalt. Eisen *C. Scheitler* 190 P. u. *L. Imperatori* 190 P.; Verh. gegen Chlorwasserstoff *F. Isambert* 201 R.; Einw. von Natronlauge *W. Venator* 282 R.; Reinigung dch. Mennige, Bleiglätte, Zinnober *W. Purdy* 323 P.; Einfluss des Siliciums auf Guss *T. Turner* 333 R.; des Umschmelzens *ders.* 372 R.; colorimetr. Best. des Schwefels *J. Wibrogh* 364 R.; Darst. von Eisenschwamm *C. Fames* 373 R.; chemisches Verh. im magnetischen Felde *E. Nichols* 380 R.; Einfluss des Siliciums auf die Eig. des Gusseisens *T. Turner* 431 R.; *A. Jordan* u. *ders.* 432 R.; Best. von Schwefel *G. Möller* 465 R.; Entphosphorung dch. stückförm. kohlen-saure Alkalien *B. Osann* 471 P.; Best. des Phosphors *C. Meinecke* 514 R. u. *J. Klein* 514 R.; Verh. von Schwefelsäure gegen Gusseisen *G. Lunge* 568 R.; Best. des Phosphors nach Sonnenschein *N. Huss* 629 R.; Kohlenstoffbest. *V. Eggert* 712 R.; Gaserzeuger für Bessemerapparate *J. Gjers* 719 P.; Einrichtung zum Frischen von Gusseisen in der Giesspfanne *G. Serrais* u. *H. Lezius* 720 P.; Schmelzen und Reduciren der Erze dch. Kohlenoxyd *G. Serrais* 720 P.; Ueberziehen von Blech oder Gegenständen mit Metallen oder Legirungen auf heissem Wego *F. Koffler* u. *E. Zwierzina* 799 P.; Trennung der Kieselsäure bei Best. des Mangans; Best. des Phosphors *L. Deane* 85 R.; Analyse *Sprenger* 852 R.; Schweissen mit Nickel, Kobalt *T. Fleitmann* 858 P.
- Eisenbromid, als Bromüberträger *A. Scheujelen* 95 R.
- Eisenchlorid, als Bromüberträger *ders.* 96 R.; als Jodüberträger *L. Meyer* 97 R.; cyanidirtes, Reagenz auf Sauerstoff absorbirende Körper, Aldehyde Wasserstoffhyperoxyd etc. *H. Hager* 178 R.; auf Benzoesäure aus Harz *ders.* 183 R.; Zers. dch. Wasser *G. Poussereau* 524 R.; Einw. von Oxalsäure *G. Lemoine* 727 R.
- Eisenfluorür, Doppelsalze *R. Wagner* 896 a.
- Eisennitrat, Reduction (?) *G. Lunge* 797 R.
- Eisenoxyd, Best. in Phosphaten u. Düngern *R. Thomson* 413 R.; Best. neben Thonerde *E. Donath* u. *R. Jeller* 629 R.
- Eisenoxydul, Anw. von schwefelsaurem Salz b. Ackerbau *A. Griffiths* 256 R.; Wirkung auf Vegetation *O. Kellner* 256 R.
- Eisensäure, Darst. von Salzen, Vorlesungsexperiment *C. Bloxam* 742 R.
- Eisensulfat, basisches Salz *Athanasesco* 660 R.
- Eiweiss, Reaction mit Ameisensäure und Goldchlorid *D. Axenfeld* 186 R.; Grösse des Umsatzes beim Menschen *E. Pflüger* u. *K. Bohland* 217 R.; in der Kuhmilch *J. Sebelien* 305 R.; Fäulniss, Bildung der nicht hydroxy-lirten arom. Säuren *E. Salkowski* 310 R. 568 R.; *H. Tappiner* 566 R.; Verh. der Gerinnbarkeit nach Salzzusatz *E. Varenne* 356 R.; der Frauenmilch und der Kuhmilch, Untersuch. *A. Dagiel* 403 R.; Einfluss der Temperatur auf Filtration dch. thierische Membranen *A. Levy* 453 R.; reducirende Wirk. *C. Krukenberg* 462 R.; Nährwerth einiger Verdauungsproducte *S. Pollitzer* 508 R.; Ueberf.

- in Gelatine *W. Michailow* u. *G. Chopin* 555 R.; Amidosäuren, welche dch. Salzsäure und dch. Barytwasser entstehen *E. Schulze* u. *F. Bosshard* 567 R.; Grösse des Umsatzes bei dem Menschen *L. Bleibtreu* u. *K. Bohland* 573 R.; Verh. bei Darmverdauung *J. Wenz* 576 R.; des Bluteserums *G. Kauder* 611 R.; Einfluss der Kohlehydrate u. anderer Körper auf Fäulniss *A. Hirschler* 772 R.; Gewinnung aus Korn *E. Greene* 802 P.; Bildung in der Pflanze *G. Baessler* 843 R.; Einfluss der bitteren Mittel auf Assimilation *M. Tschelzoff* 847 R.; quant. Trennung von Peptonen *W. Weiske* 855 R.; Entst. aus Peptonen *W. Michailow* 876 R.
- Eiweisskörper, Unterscheidung v. Leim und Peptonen auf capillarmetrischem Wege *G. Bodländer* u. *J. Traube* 1871a.
- Elaïdinsäure, Uebf. in Dioxy-stearinsäure *A. Saitzew* 21 R.
- Elektricität, Darst. nach Becquerel u. Jablochhoff *R. Langhans* 223 P.; Accumulator *C. Bradley* 270 P.
- Elektrische Centrifugalmaschine für Laboratorien *A. Watt* 11 R.
- Elektrischer Ofen zur Reduction strengflüssiger Metalle *F. Hunt* 10 R.
- Elektrisches Leitungsvermögen von Doppelsalzen *E. Klein* 195 R.; von Gemischen neutraler Salze *E. Bouty* 523 R.; der Basen *W. Ostwald* 329 R.; in Beziehung zur Molecularzusammensetzung, Valenz u. Natur der chemischen Vorgänge *H. Armstrong* 428 R.; von Eisenchlorid *G. Poussereau* 731 R.; von Aluminiumchlorid, Magnesiumchlorid, Rhodiumnatriumchlorid, Platinchlorid, Goldchlorid *ders.* 730 R.; von Salzen unter hohem Druck *L. Grütz* 731 R.
- Elektrolyse von Metallsalzlösungen *A. Renard* 159 R.; Benutzung zur quantitativen Analyse *T. Moore* 466 R.; Reinigung der Alkalilösungen von Sulfiden *H. Deacon* u. *F. Hurter* 470 P.; einer Ammoniaklösung mit Kohlenelektroden *S. Millot* 649 R.; Best. u. Trennungen *E. Smith* u. *E. Knerr* 708 R.; von Aethylalkohol u. Deriv., Methylalkohol, Propylalkohol, Butylalkohol m. Kaliumacetat *Habermann* 744 R.
- Elementaranalyse, gleichzeit. Best. von Stickstoff, Kohlenstoff u. Wasserstoff *P. Jannasch* u. *V. Meyer* 949a, 710 R.; Best. von Schwefel u. Haloiden in organischen Verbindungen *P. Klason* 1910 b.; Best. von Stickstoff *G. Johnson* u. *A. Eiolart* 221 R.; Best. von Kohlenstoff, Wasserstoff dch. Kupferoxydasbest. *E. Lippmann* u. *F. Fleissner* 267 R.
- Elemente, Natur *T. Carnelley* 281 R.
- Emailliren v. Eisen, Metallen, Thonwaren *O. Hörenz* 152 P.
- Embryo, Zus. *K. Raske* 773 R.
- Emulsion, Herstellungsapparate *C. de Laval* 376 P.
- Energie, Bez. chem. zur Stromenergie galvanischer Elemente *H. Jahn* 381 R. 525 R.
- Entfärbung, dch. carbonisirte Faserstoffe *P. Fliessbach* 884 P.
- Entfärbungsmittel aus Grude-Koks *C. Berger* 225 P.
- Epithel, Herkunft des Pigmentes *C. Aebly* 175 R.
- Erbium, Spectrum *W. Crookes* 206 R.; Spectrum der Erbinerde *ders.* 234 R.
- Erbsen, Schicksal des Schwefels beim Keimen *G. Tamann* 261 R.; Bildung von Sulfaten in keimenden *K. Schulze* 404 R.
- Erde, Y_a, Vorkommen im Samarskit *W. Crookes* 234 R.
- Erden, Verwendung des Kaliumsulfats zur Fällung der seltenen *Lecoq de Boisbaudran* 202 R.
- Erdöl, aromatische Kohlenwasserstoffe d. kaukasischen *W. Markownikoff* 672 R.
- Ericaceen, Vorkommen von Andromedotoxin *P. Plugge* 351 R.

- Erstarrung, Erniedrigung der Temperatur bei Thymol u. Naphthalin dch. gelöste Stoffe *F. Raoult* 477 R.
- Erucasäure, Darstellung aus Rüböl, Uebf. in Brassidinsäure, Diglycerinäther, Aethyläther, Anhydrid, Amid, Anilid *C. Reimer* u. *W. Will* 3320b.
- Erythran, Entst. Eig. *M. Henninger* 210 R.
- Erythrit, Uebf. in Erythrol, Dihydrofurfuran, Erythran, Chlorhydrine *ders.* 210 R.; Uebf. in Dioxyadipinsäure *S. Przybytek* 873 R.
- Erythritsäure, Entst. aus Mannit; Salze *F. Iwig* u. *O. Hecht* 469.
- Erythrol, Eig., Verh., Bromderiv., Jodderiv., Diacetylverb. *M. Henninger* 209 R.
- Erze, Schmelzen mit Elektrizität *E. u. A. Cowles* 322 P.; 515 P.; 719 P.
- Essigferment, Cellulose bildendes *A. Brown* 463 R.
- Essigsäure, trockne Dest. des Silbersalzes *F. Iwig* u. *O. Hecht* 238 a.; Uebf. der Aether in Trichlorhydroxyäthylenäther *A. Michael* 845 a.; Verbd. von Essigäther mit Magnesiumchlorid *J. Allain le Canu* 164. R.; Dest. *E. u. F. Allan* 274 P.; Magnesiumsalz *Kubel* 283 R.; Bost. im Calciumacetat *H. Phillips* 363 R.; Theorie der Gährung *A. Romeggialli* 550 R.; Best. *H. Wiley* 798 R.; Dampfspannung u. Dampfdichte *W. Nicol* 809 R.; Einfluss einiger Neutralsalze auf Katalyse des Methyläthers dch. Salzsäure u. Schwefelsäure *H. Frey* 819 R.
- Essigsäureanhydrid, Einw. auf Malonsäure *S. Kleemann* 2030 b.
- N-Essigsäure- α -methylphenylpyrrol- β -carbonsäure, Entst. a. Acetophenonacetessigäth., Eig., Anal., Aether *C. Paal* und *C. Schneider* 3160 b.
- Euchlorin, unbestimmte Gleichungen bei Untersuchung nach Pebal *L. Boltzmann* 200 R.
- Euphorbiaceen, Unters. von Milchsaft *G. Henke* 841 R.
- Eurhodin, Entst. aus *o*-Amidanzotoluol dch. α -Naphthylamin, Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Eurhodol, Naphtyltoluchinoxalin *O. Witt* 441 a.; Einw. von Aethylnitrit *ders.* 915 a.
- Eurhodol, Entst. aus Eurhodin, Eig., Anal. *ders.* 443 a.; Deriv. aus *o*-Naphtylendiaminsulfosäure dch. Phenanthrenchinon *ders.* 2791 b.
- Euxanthinsäure, Bildung aus Euxanthon mit Hilfe des thierischen Organismus *St. v. Kostanecki* 2918 b.
- Euxanthon, Const. *C. Graebe* u. *A. Feer* 2607 b.
- Euxanthonsäure, Acetylbd., Einw., von Jodmethyl *ders.* 2613 b.
- Explosion, homogener Gasgemische *D. Clark* 430 R.
- Explosivstoffe, aus Nitraton, Chloraten und Nitroglycerin u. and. *A. Nobel* 800 P.; Darst. *J. Engel* 801 P.
- Extraction, Rückflusskühler *F. Atlihn* 321 R.

F.

- Färben von Perlmutter u. ähnlichen Muscheln *C. Günther* 423 P.; v. Leder *P. Reinsch* 806 P.
- Färberei, Bedrucken v. Textilfasern unter Anwendg. von Lävulinsäure anstatt Weinsäurederiv. *Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning* 193 P.
- Farben, Ueberziehen von Metallen, Glas und Thonwaaren *G. Gehring* 515 P.
- Farbpasten Trocknen im Vacuum *E. Passburg* 422 P.
- Farbstoffe, Verh. von Benzidiazofarbstoffen zu gebeizter Baumwolle *R. Möhlau* 2014 b.; aus Chloramidothymol dch. Dichlorthymochinon od. Chloranil *J. Sutkowski* 2314 b.; gelbe bis orangerothe dch. Condens. von Hydrazinen mit Dioxyweinsäure, *Badische Anilin- u. Sodafabrik* 74 P.; Azofarbstoffe dch. Einw. der Diazo-

- verb. d. Thio-*p*-Toluidins auf Naph-
tol und Naphtylaminsulfosäuren
Dahl & Co. 74 P.; Nachweis im Wein
P. Cazeneuve 120 R.; aus Methyl-
phenylamidobenzoylchlorid dch. Di-
methylanilin *Farbwerke vorm. Meister,
Lucius & Brüning* 226 P.; d. Rosani-
lingruppe dch. Einw. von Perchlor-
ameisensäuremethyläther auf tertiäre
aromatische Amine *dies.* 278 P.; vio-
lett u. blau; schwefelartig aus Para-
phenylendiamin u. Homologen 278 P.;
aus *p*-Amidodiphenylsulfosäure (Azo-
farbstoffe) *Th. Carnelley u. J. Schlessel-
mann* 350 R.; violett u. blaue Azostoffe
aus Tetrazolitoyl dch. Naphtole u.
Sulphosäuren *Farbmaschinen vorm.
F. Bayer & Co.* 422 P.; aus Tetra-
zoditoyl dch. α - u. β -Naphtylamin
oder deren Sulfosäuren *Actiengesell-
schaft für Anilinfabrication* 473 P.;
Färben mit Azofarbstoffen *J. Hol-
liday* 519 P.; der melanotischen Sar-
kome *J. Berdez u. Nencki* 607 R.;
der Chorioidea u. d. Haare *N. Sieber*
608 R.; aus β -Naphtylaminsulfosäure
dch. *p*-Diazonitrobenzol *Farbfabrik
vorm. Brünner* 638 P.; aus geschwe-
felten Naphtolon dch. Diazoverb.
Dahl & Co. 639 P.; aus isomerem
Thio-*p*-toluidin *Dahl & Co.* 639 P.;
aus Tetramethyl- oder Tetraäthyl-
amidobenzophenon durch Thioldi-
phenylamin, Methylthiodiphenylamin,
Aethylthiodiphenylamin *Bad. Anilin-
und Sodafabrik* 640 P.; Trocknen von
Alizarin nach Zusatz von Salzen
L. Heffter 641 P.; dch. Nitriren des
Liebermann'schen Phenolfarbstoffs
P. Petri 641 P.; Nachweis, künstl. im
Wein *C. Blarez u. G. Deniges* 718 R.;
Anwdg. d. spektroskopischen Unter-
suchungsmethode in der Anilinfarben-
industrie *F. Schoop* 718 R.; Darst.
von Lösungen u. Druckfarben aus
den basischen Anilinfarbstoffen unter
Anwdg. v. Acetinen, Acetochlorhy-
drinen u. Chlorhydrinen d. Glyce-
rins *Badische Anilin- u. Sodafabrik*
724 P.; gelbe basische Azo- aus di-
azotirtem *m*-Nitroanilin etc. und
m-Phenylendiamin *A. Leonhardt
& Co.* 803 P.; blaugrüne Sulfosäuren
benzilirter *ps*-Rosaniline *Farben-
fabriken vorm. Fr. Bayer & Co.* 803 P.;
Einw. v. aromatischen Diaminen auf
Rosaniline *Dahl & Co.* 804 P.; aus Ca-
techu *E. Ziegler* 804 P.; wasserlösliche
Induline dch. Einw. v. Diaminen d.
Benzolreihe auf Amidoazoverbdgen.
ders.; Oxydation d. Farbstoffe auf
der Faser *Dahl & Co.* 889 P.; blaue
od. braune, direct auf der Faser dch.
gleichzeitige Oxydation v. Monaminen
u. Diaminen *P. Monnet & Co.* 890 P.
- Fasern, Trennung pflanzlicher von
thierischen dch. Flusssäure *A. und
Gebr. Bielefeld* 722 P.; Entfernung
von Gummi- u. Harzstoffen aus Ge-
spinnsten *P. Hosemann u. B. Fliegel*
753 P.
- Faserstoffe, Darst. aus Spüljauche
u. s. w. *H. Wagner u. A. Müller*
861 P.
- Fehling'sche Lösung, Endreaction
Beckmann 850 R.
- Fermente, Darst. reiner nicht or-
ganisirter *M. Blumenthal* 155 P.; chem.
u. mikroskopische Studien über die
Wirkung der Salicylsäure *A. Grij-
fiths* 215 R.
- Ferrieyanverbindungen, Best.
C. Willgerodt 465 R.
- Ferrocyan ammoniumcalcium,
Entst. *T. Salzer* 1697 b.
- Ferrocyan natrium, Krystallwasser-
gehalt *L. Pebal* 658 R.
- Ferrocyanverbindungen, Best.
C. Willgerodt 465 R.
- Fett, Resorption *H. Landwehr* 258 R.;
consistentes, aus Petroleum dch. Ri-
cinusöl u. Schwefelsäure *A. Müller*
275 P.; Resorption *J. Munk* 402 R.;
Bildung aus Kohlehydraten beim
Hunde *ders.* 409 R.
- Fette, Beobachtung des Schmelzens

- u. Erstarrens unter Mikroskop *Lo-
vito* 90 P.; Reinigung durch Alkali
A. le Myé 275 P.; Best. des Schmp.
C. Reinhardt 291 R.; Best. von Harz
A. Grittner u. *J. Szilasi* 369 R.
- Fettsäuren, Grösse der Maximal-
tropfen *J. Traube* 1673 a; Koch-
punkte *G. Kahlbaum* 2863 b; Dest.
mit überhitztem Wasserdampf *Julien*
u. *M. Blumsky* 637 P.; toxische Wir-
kung der niederen *H. Mayer* 777 R.;
Trennung von Oelsäure u. Stearin-
säure dch. Alkali an Stelle des Pres-
sens *Baudot* 802 P.
- Fettstoffe, Darst. aus Spüljauche
u. s. w. *H. Wagner* u. *A. Müller*
861 P.
- Feuerfestes Material aus Bauxit
dch. Kalk u. Thon *W. Donald* 517 P.
- Feuerlöschmittel *H. Bade* 275 P.
- Fieber, Contraction der Hauptgefässe
E. Maragliano 577 R.; Veränderungen
der Gallenabsouderung 878 R.
- Filtration alkoholischer Flüssigkeiten
mit Vermeidung der Anwesenheit
von Luft *R. Eisenmann* u. *J. Bendix*
376 P.; Anwendung durchbrochener
Platten *O. Witt* 918 a; *A. Bornträger*
1690 a.
- Filtrirkörper zur Reinigung von
Wasser *O. Oeberg* 188 P.; aus Kohle
mit Cementmantel geg. Mikroorga-
nismen *ders.* 857 P.
- Firniss, Darst. aus Palmöl *O. Sauer*
641 P.
- Fisetin, Glycosidgerbsäure im Fiset-
holz, Glycosid, Isolirung, Eig., Hexa-
acetylderiv., Hexabenzoylderiv., Ae-
thyläther, Methyläther, Salze *J. Schmid*
1735 a.
- Flavanilin Uebf. in Flavoquinolin
dch. Nitrobenzol, Glycerin, Schwefel-
säure Eig., Anal., Jodmethylat, Entst.
aus *o*-Amidoacetophenon dch. *p*-Ami-
doacetophenon *O. Fischer* 1036 a.
- Flavolin, Entst. aus *o*-Amidoaceto-
phenon durch Acetophenon *ders.*
1037 a.
- Fleisch, Conservirung *G. Holgate*
475 P.
- Flüchtige Substanzen, Prüfung
auf Reinheit *E. Duclaux* 55 R.
- Flüssigkeiten, Einwirk. auf Gase
G. Lunge u. *L. Rohrmann* 372 P.
- Fluor, Best. *S. Bein* 366 R.; *A. Has-
well* 464 R.; Verbindungen der Me-
talloide *Guntz* 662 R.; Atomgewicht
O. Christensen 663 R.; Best. auf volu-
metr. Wege *F. Oettel* 849 R.
- m*-Fluoranilin, Entst., Eig. *O. Wal-
lach* 753 R.
- p*-Fluoranilin, Entst., Eig. *ders.*
754 R.
- Fluorbenzol, Entst. aus Benzoldi-
azopiperidin, Eig. *ders.* 753 R.
- Fluorchromsäure Zers. des Kalium-
dch. Wärme *A. Oudemans* 528 R.;
Darst., Zus. *V. Oliveri* 812 R.
- Fluordiphenyl, Entst., Eig. *O. Wal-
lach* 754 R.
- Fluoren, Entst. aus Diphenyl dch.
Aethylenchlorid *P. Adam* 672 R.
- Fluorescenzen, welche ursprünglich
dem Yttrium zugeschrieben wurden
Lecoq de Boisbaudran 649 R.; 650 R.
- p*-Flurnitrobenzol, Entsteh. aus
Nitrobenzol-*p*-diazopiperidin, Eig.,
O. Wallach 753 R.
- Fluoroxymolybdänsäure, Krstfm.
des Ammoniumsalzes *E. Scachi*
537 R.
- Fluorsilicium, Einwirkung auf Ani-
lin *C. Jackson* u. *A. Comey* 3194 b.
- Fluorwasserstoffsäure, Zersetz.
dch. galv. Strom *H. Moissan* 663 R.;
664 R.; Erstarrung *R. Olszewski*
739 R.; Einwirkung auf Kiesel-
säure und Silicate *J. Mackintosh*
797 R.
- Flussmittel für metallurg. Zwecke
J. Webster 858 P.
- Formaldehyd, Darst. *B. Tollens*
2133 b; Ueberf. in Methylthioform-
aldin, Eig., Anal. *A. Wohl* 2346 b;
Darst., Condensation *O. Löw* 343 R.;
596 R.

- Formamidobenzoëssäure, Entsteh. Eig. *G. Pellizzari* 254 R.
- Formose, Entsteh. *O. Löw* 343 R.; 596 R.
- Formylanthranilsäure, Entsteh., Eig., *E. v. Meyer* u. *T. Bellmann* 65 R.
- Formyldiazobenzol, Entstehung aus Formylphenylhydrazin *F. Just* 1202a.
- Formyldichloressigester, Entst. aus Dioxychinonterephthalsäureester, Eig., Anal. *K. Löwy* 2394 b.
- Fuchsin, Nachw. im Wein *Cazeneuve* 369 R.
- β -*i*-Fulminursäure, Entst., Eig., Salze *L. Scholvién* 23 R.
- Fumarinsäure, Entst. aus Diazo-succinaminsäureäther, Methyläther, Amid *T. Curtius* und *F. Koch* 2461 b.
- Fumarsäure, Einwirkung auf Diphenylamin, Methylanilin *A. Putti* 555 R.
- Furandiamidodiphenylmethan, *H. Schiff* 2153 b.
- Furfuralkohol, Einw. auf Anilinder. 2154 b.
- Furfurdimethylanilin, Entsteh., Chlorhydrat ders. 847a.
- Furfurhydrazoin, Entsteh., Eig., *H. Cornelius* u. *B. Homolka* 2240 b.
- Furfurol, Condensation mit aromat. Basen *H. Schiff* 847a; Einw. von Phosphorchlorid ders. 2154 b.
- β -Furfuronaphtylin, Entst., Eig., ders. 847a.
- Furfurpikraminsäure, Ammoniumsals, Uebf. in Acetyldinitroamidophenol ders. 849 a.
- Fuselöl, Best. auf capillarimetrischem Wege *J. Traube* 892 a; Nachweis u. Best. *Röse* 184 R.
- Futterstoffe, Zus. u. Verdaulichkeit *E. Ladd* 401 R.; stickstoffhaltige Bestandtheile von Rauhfutter *E. Schulze* *E. Steiger* u. *E. Bosshard* 840 R.
- G.**
- Gadolinit, spectrokopisch entdeckte neue Elemente *W. Crookes* 651 R.
- Gadolinium, s. a. *de Marignac* 333 R.
- Gährung, Erwärmung gegohrener Flüssigkeiten mit ringcylindrischem Wasserbade *F. Thormann* 193 P.; Einfluss des Sauerstoffs *E. Buchner* 259 R.
- β -Galactan, Isolirung aus Lupinensamen, Eig., Anal., Uebf. in Galactose *E. Steiger* 827 a.
- Galactose, Anilid *Sorokin* 298 R.; Anilid *B. Sorokin* 513 a; Vorkommen in den Pflanzen *A. Müntz* 299 R.
- Gallenfarbstoff, normale Bildungsstätte *H. Stern* 35 R.
- Gallensäuren d. Mensch. *C. Schotten* 763 R.
- Gallenstein, Durand'sches Mittel *J. Lewaschew* 462 R.
- Gallium, techn. Gewinnung *G. Kunert* 7 R.
- Gallussäure, Condensation zu Methylanthragallol *E. Cahn* 2333 b; zu Tetraoxyanthrachinon dch. *m*-Oxybenzoëssäure *E. Noah* 2337 b.
- Galvanische Polarisation *H. Jahn* 525 R.
- Galvanisches Element, ein- und zweizelliges *A. Dun* 151 P.; Eisenchlorid in Verbindung mit Ammoniak und Ammoniaksalzen als Erregungsflüssigkeit unter Verwendung von Gelatine, Wasser und Salicylsäure *K. Pollak* u. *G. v. Nawrocki* 419 P.; *R. Eisenmann* 885 P.
- Galvanometer für Vorlesungen *F. Müller* 2176 b.
- Gas, Absorption in besonderem Apparat *L. Rohrmann* 150 P.; Gemenge Wassergas und Kohlenwasserstoffdämpfen, Behndl. in Fixirkammern *J. Hanton* 153 P.; Verf. zur continuirlichen directen Best. des spec. Gewichtes, des Druckes und der Be-

- standtheile *F. Lux* 419 P.; Vorarb. von Reinigungsmasse *J. Robinson* 420 P.; Entwicklungsapp. *R. Richter* 372 R.; Explosion homogener Gemische *D. Clerk* 430 R.
- Gasanalyse, Absorptionsapparat *B. Tacke* 186 R.; Apparat zur Messung *E. Keiser* 818 R.; Verh. der Pyrogallussäure *B. Tacke* 793 R.; Methode *O. Pettersson* 849 R.
- Gase, Einwirkung auf Flüssigkeiten *G. Lunge* u. *L. Rohrmann* 372 P.
- Gaserzeuger *P. Prat* 150 P.
- Gaswasser, Reinigung *F. Hills* 325 P.
- Gaszustand, Beziehung zur Dichte der flüssigen Materie *S. v. Wroblewski* 728 R.
- Gebläse, Leuchtgas, Sauerstoff *E. Linnemann* 133 R.
- Gefrierpunkt d. Lösungen *F. Raoult* 279 R.
- Gehirn, Beziehung zur Körperwärme und zum Fieber *C. Richet* 509 R.; *E. Aronson* u. *J. Sachs* 509 R.; *J. Ott* 510 R.
- Gelatine aus Eiweiss *W. Michailow* u. *G. Chopin* 555 R.; Untersuchung *P. Schützenberger* 697 R.; Uebf. in Diazooxyacrylsäure, Dijodvinylamin *E. Buchner* u. *T. Curtius* 850 a.
- Gelbsucht, Entst. bei Neugeborenen *H. Quincke* 36 R.
- Gerberei, Benutz. von Sulfooleaten u. Sulforicinoleaten *A. Müller-Jacobs* 424 P.; Darstell. von sämischgarem Leder m. polirter Narbenseite *T. Clark* 425 P.; Hoizung von Versatzgruben *L. Lohse* 475 P.; nach Behandlung mit Aluminiumsulfat und Natriumcarbonat *J. Billwiller* 521 P.; von Leder *P. Reinsch* 806 P.; von Häuten *C. de Nydprück* 806 P.
- Gerbsäure der Cortex adstringens Brasilensis und Siliqua Bablah, Analyse, Verhult. *V. Wilbuszewicz* 349 R.; Best. nach Löwenthal *H. Procter* 414 R.; Best. *H. Dieudonné* 715 R.
- Germanium, Darst. aus Argyrodit, Oxyd, Sulfid *C. Winkler* 210 a; 652 R.; Atomgew., Spectrum *ders.* 479 R.; Atomgewicht *Lecoq de Boisbaudran* 738 R.
- Geruch, Physiologie, Verhalten nicht gasförmiger Stoffe *E. Aronson* 795 R.
- Geschwindigkeit der Verseifung *L. Reicher* 200 R.
- Gewebe, Behandlung mit Casein und Kalk zur Wasserdichtung *E. Chevallot* 724 P.
- Gewicht, Molekular-, organ. Körper, Best. mittels des Gefrierpunktes ihrer Lösungen *E. Paternò* u. *R. Nasini* 2527 b; Best. dch. Anwendung der Kryoskopie *F. Raoult* 3 R.; der Flüssigkeiten und festen Stoffe *S. U. Pickering* 6 R.; Best. *F. Raoult* 591 R.
- , spezifisches, krystallisirter Hydrate, welche analoge Formeln haben und gleiche Anzahl von Wassermolekülen enthalten *J. Groshans* 1 R.; der fetten Säuren und ihrer Mischungen mit Wasser *C. Lüdeking* 88 R.; von Gasen, Best. *F. Lux* 317 R.; von Salzen *G. Gerlach* 568 R.; Best. leicht löslicher Substanzen *L. Zehnder* 730 R.
- Giesspfannen *S. Zimmermann* 322 P.
- Glas, katalytische Wirkung *H. Alexeev* 812 a.; Herst. von Pressglasformen aus Legirung von Eisen mit Nickel oder Cobalt *C. Knoop* 73 P.; Alkalität als Grund der Wasserhautbildung *E. Warburg* u. *T. Ihmori* 279 R.; *R. Bunsen* 729 R.; Darst. v. Formen für Gefässe *J. Willets* 470 P.; Verh. gegen Kohlensäure und Wasser *R. Bunsen* 729 R.; *E. Baumann* 3220 b.
- Gleichgewicht, numerische Gesetze des chemischen *H. Le Chatelier* 1 R.; 731 R.; Anwendg. auf Dissociation des Chlorhydrats *ders.* 89 R.; chemisches, im Gaszustande oder in verdünnten Lösungen *J. van't Hoff* 48 R.

- Gleichgewichtsverhältnisse in wässrigen Lösungen, Existenz der sauren Salze und der Doppelsalze in wässriger Lösung *T. Thomsen* 591 R.
- Gleichungen, unbestimmte, Anwendung nach Pebal *L. Boltzmann* 200 R.
- Glimmer aus den Gneissen des Rheinwaldhorn-Massivs in Graubünden, Analysen *E. Wülfing* 2433 b.
- Globulin, Bost. im Harn und in serösen Flüssigkeiten *J. Pohl* 612 R.
- Gluconsäure, Ident. m. Paragluconsäure *F. Volpert* 2621 b.
- Glucoprotein, Entst. aus Leucein *Eig., P. Schützenberger* 31 R.
- Glucosamin, bromwasserstoffsaurer Salz; jodwasserstoffsaurer Salz; Uebf. in Phemylhydrazinglucosazon *F. Tiemann* 49 a; Drohungsvermögen und Krystallform des Bromhydrats *ders.* 155 a; Benzoësäureäther *E. Baumann* 3220 b.
- l*-Glucosamin, Entst. aus Phenylglucosazon, *Eig., Anal., Salze* *E. Fischer* 1920 b.
- Glucose, Uebf. in Dextrin *E. Grimauc* u. *J. Lefèvre* 699 R.; Verbdg. mit Lävulose *Berthelot* 747 R.; Uebf. in Oxygluconsäure *Boutroux* 347 R.; *Maumené* 399 R.
- Glutamin aus Conglutin: *Eig., spez.* *Dr. E. Schulze* 108 R.
- Glutaminsäure, Spaltung in rechts- und links-drehende *E. Schulze* und *E. Bosshard* 567 R.
- Glutazin, Entst. aus β -Oxyamidoglutaminsäureäther, *Eig., Anal., Salze*; Ueberführ. in Pentabromacetylacetamid, Acetylderiv., Uebf. in Trioxypyridin, Dichlordioxyamidopyridin, Trichloroxyamidopyridin, Trichloramidopyridin, Tetrachloramidopyridin *H. Stokes* u. *H. v. Pechmann* 2696 b.
- Glycerin, Diphenyläther, Acetyldiphenyläther, Benzoyldiphenyläther, Uebf. in Triacetyldiphenylglycerinäther, Diphenyldisulfosäureglycerinäther *A. Rössing* 64 a; Uebf. in Pyridin, β -Picolin dehyd. Ammoniumsulfat und Schwefelsäure *L. Storch* 2456 b; Benzoësäureäther *E. Baumann* 3221 b; Dest. des rohen *F. Meilly* 76 P.; Bost. *W. Fox* u. *J. Wanklyn* 222 R.; Best. in Wein *C. Anthor* 368 R.; *J. Skatweit* 368 R.; *R. Bensemann* 369 R.; *M. Barth* 415 R.
- Glycobernsteinsäure, Vorkommen in den Pflanzen *H. Brunner* und *C. Chuard* 598 a.
- Glycogen in einigen fötalen Geweben *F. Marchand* 175 R.; Gehalt verschiedener Organe im Coma diabeticum *M. Abeles* 358 R.; Vork. eines verwandten Körpers in den Gregarinon *O. Bütschli* 458 R.; Verbdgn., mechanische Absorption *O. Nasse* 569 R.; quant. Best. *R. Kütz* 625 R.; in der Leber *F. Röhmann* 877 R.
- Glycol, Salpetersäureäther, Entst., *Eig.* *G. Berton* 98 R.
- Glycolamidobenzoësäure, Entst., *Eig.* *G. Pellizzari* 254 R.; Entst., *Eig., Acetylderiv.* *H. Schiff* 296 R.; *G. Pellizzari* 255 R.; Entst., *Eig., H. Schiff* 296 R.
- Glycolsäure, Zerfall durch Hitze *Hanriot* 12 R.; Bleichchloridverbdg. *R. Engel* 56 R.
- Glycoluril, Ident. m. Acetylenharnstoff *O. Widman* 2479 b.
- Glycensäure, Entst. aus Dextrose *H. Thierfelder* 3148 b.
- Glycose, Darst. aus Holz *A. Le Myc* u. *W. Peyster* 127 P.; *J. Lespermont* 154 P.
- Glycosurie *Kratschmer* 787 R.
- Glycuronsäure, Verbdgn. im Organismus *E. Sundvik* 762 R.; Bildung beim Hungerthier *H. Thierfelder* 762 R.
- Glyoxylsäure, Vorkommen in den Pflanzen *H. Brunner* u. *C. Chuard* 595 a; Darst., thermische *Eig. de Forcrand* 61 R.

- Gold, Herst. von Hohlgegenständen aus — oder Golddoublet *Otto & Co.* 123 *P.*: Trennung von Zinn, Antimon, Arsen bei qualit. Analyse *R. Fresenius* 627 *R.*
- Goldchlorid, Löslichkeit der Doppelsalze mit Chloralkalien *F. Rosenblatt* 2535 *b.*: Verbdg. mit Schwefeltetrachlorid. Selen-tetrachlorid *L. Lindel* 50 *R.*
- Goldhyperoxyd, Nichtexistenz *G. Krüss* 2547 *b.*
- Goldoxyd, Nichtexistenz *ders.* 2545 *b.*
- Goldsäure, Nichtexistenz *derselbe* 2548 *b.*
- Goldstickstoff, Entst., Eig. *F. Raschig* 740 *R.*
- Gravitation, Beziehung zum Atomgewicht *L. Dulk* 932 *a.*
- Gregarinen, Vork. eines dem Glycogen verwandten Körpers *O. Bütschli* 458 *R.*
- Guanidin, Condens. mit Acetessigäther *R. Behrend* 220 *a.*: Darst. von Phenanthrenchinonguanyl, Benzilguanyl, Benzildiguanyl *W. Wense* 761 *a.*: Löslichkeit des Sulfoeyanats *R. Engel* 56 *R.*
- Gummi, thierisches, Isolirung aus normalem Harn *H. Landwehr* 568 *R.*
- Gutta serena aus *Bassia Parkii*, *G. Don.*, Eig., Zus. *E. Heckel* und *F. Schlagdenhauffen* 29 *R.*
- H.**
- Hämatoporphyrin, Zus., Verh. *M. Nencki* u. *N. Sieber* 605 *R.*
- Hämin, Darst. von Krystallen, Einw. der Halogene *D. Arenfeldt* 578 *R.*: *K. Bikfalvi* 578 *R.*: Darst. von Krystallen, Acetylderiv. *M. Nencki* u. *N. Sieber* 604 *R.*
- Hämoglobin, Krystalle des venösen *des.* 128 *a.*: Gelb. im Blut *J. Otto* 146 *R.*: Uebf. in Methämoglobin *G. Hagen* 356 *R.*: Kryst. des venösen *M. Nencki* u. *N. Sieber* 410 *a.*: Grösse des Moleküls *O. Zinoffsky* 495 *R.*
- p*-Hämoglobin, Eig. *M. Nencki* 606 *R.*
- Häute, Enthaarung *Terreil* 433 *R.*
- Halogen, Ueberträger *C. Willgerodt* 671 *R.*
- Haloïdsalze der Alkalien, Einw. von Luft, Kieselsäure u. Kaolin *A. Georger* 483 *R.*
- Hanfölsäure, Entst., Eig., Salze, Uebf. in Salivinsäure *A. Bauer* u. *K. Hazura* 745 *R.*
- Harn der Pferde, Unters. *E. Salkowski* 69 *R.*: Einfluss des Traubenzuckers auf Absonderung *P. Albertoni* 70 *R.*: Unters. über die Kupferoxyd reducirenden Substanzen beim normalen *M. Flückiger* 113 *R.*: experimentell am Menschen zu erzeugende Albuminurie *J. Schreiber* 173 *R.*: Vork. von Pepsin und Trypsin im normalen menschlichen *W. Sahli* 174 *R.*: *H. Leo* 507 *R.*: Best. von Stickstoff im menschlichen *K. Bohland* 215 *R.*: Gährung *A. Müller* 257 *R.*: Best. der Nitrate *T. Weyl* 359 *R.*: ammoniakalische Gährung *W. Leube* 360 *R.*: Cystinurie *Stadthagen* 360 *R.*: Titrirung der Phosphate *A. Ott* 494 *R.*: Nachweis von Zucker dch. Gährung *N. Fühorn* 502 *R.*: Nachweis von Leukomaïne durch Jodjodkalium *Chibret* u. *Izard* 514 *R.*: Best. von Kreatinin nach Neubauer: Nachweis dch. Oxalsäure *E. Salkowski* 560 *R.*: Ausscheidung des Schwefels *A. Heffter* 560 *R.*: Entst. der aromatischen Verbindgn. *E. Baumann* 563 *R.*: Best. der Darmfäulniss durch die Aetherschwefelsäuren *V. Moraw* 565 *R.*: thierisches Gummi als normaler Bestandtheil *H. Landwehr* 568 *R.*: Best. des Stickstoffs u. der Chloride bei Hunden *K. Bohland* 571 *R.*: Fermente *F. Gehrig* 573 *R.*: *Mga* u. *Beljanti* 575 *R.*: Ptyalin u. Labferment im menschlichen *E. Holtschiner* 575 *R.*: Zuckergehalt bei Rohrzuckerfütterung *J. Seegen* 581 *R.*

- Zuckerbest. nach Roberts *Worm-Müller* 583 R.; *ders.* u. *J. Schweter* 584 R.; Best. der Glucose *F. Green* 590 R.; Best. von Globulin *J. Pohl* 612 R.; Erscheinungen nach Naphthalingebräuch *F. Penzoldt* 616 R.; quant. Best. der Schwefelsäure und der Aetherschwefelsäure *E. Salkowski* 775 R.; Oxybuttersäure des diabetisch. *H. Wolpe* 784 R.; Nachweis von gelöstem Blutfarbstoff *C. Rosenthal* 786 R.; quant. Best. der reduzierenden Substanzen *E. Salkowski* 787 R.; Glycosurie *Kratschmer* 787 R.; Best. des Stickstoffs beim Menschen *E. Pflüger* u. *K. Bohlandt* 790 R.
- Harnsäure, Best. *J. Hagercraft* 320 R.; Einfluss von Glycerin, Zucker und Fett auf die Ausscheidung beim Menschen *J. Horbaczewski* u. *F. Kawra* 400 R.; Einw. von Salpetrigsäure *A. Emmerling* 417 R.; Ursprungsort im thierischen Körper *A. Garrod* 587 R.
- Harnstein, Bau *C. Posner* 175 R.
- Harnstoff, Pikrat *A. Smolka* 144 R.; Best. im Harn dch. Natriumhypobromit, Verh. des Allantoins *P. Malters* 252 R.; Bildung in der Leber *W. v. Schröder* 314 R.; Einw. von alkoh. Kali *A. Haller* 338 R.; Einw. von Salpetrigsäure *A. Emmerling* 417 R.; Best. nach Hüfner *E. Salkowski* 559 R.; Best. nach der Hypobromitmethode mit dem Apparate von Russel u. Weit, Fehlerquelle *W. Green* 589 R.; Verb. mit Phenol *H. Eckenroth* 681 R.; Titration mit Bromlauge nach Hamburger *E. Pflüger* u. *F. Schenk* 788 R.; Best. nach Plehn *F. Schenk* 288; nach Knop-Hüfner *E. Pflüger* u. *F. Schenk* 789 R.; *E. Pflüger* u. *K. Bohland* 789 R.; nach Bunsen *ders.* 790 R.; Best. mit Hypobromitlauge *E. Pflüger* 791 R.; im menschlichen Harn *E. Pflüger* u. *K. Bohland* 792 R.
- Harnstoffe, Einw. von Acetessig-äther auf substituirte *R. Behrend* 395 R.
- Harnstoffferment, Isolation eines löslichen aus *Torula ureae* *A. Lea* 359 R.
- Harz Best. in Seifen u. Fetten *A. Grittner* u. *J. Szilasi* 369 R.
- Harze, Einw. von Kali *E. Mills* 450 R.; Bleichen *E. Behrens* 473 P.
- Harzgeist, Vorkommen von gewöhnlichem Cymol und eines aromatischen Kohlenwasserstoffs C_9H_{12} *W. K. W.* 1969 b.
- Harzöle, Destillation, Zersetzung, Reinigung *H. Hürzel* 121 P.
- Harzsäuren aus der Familie der Abietineen *P. Perrenoud* 22 R.
- Hefe, abnorme Abscheidung stickstoffhaltiger Stoffe *U. Gayon* u. *E. Debory* 353 R.; Verh. des Guanins, Xanthins, Hypoxanthins bei Selbstgährung *V. Lehmann* 401 R.; Herstellung *C. Schäfer* 423 P.; Reinigung *J. Peters* 423 P.; Conservirung *H. Böhm* 424 P.
- Helleborin, cumulative Wirkung *W. v. d. Heide* 33 R.
- Helvetic Säure, Isolirung aus Morchel, Eig., Salze *R. Böhm* u. *E. Kütz* 412 R.
- Hemellithonol, Entst., Eig. *O. Jacobsen* 2518 b.
- Hemellithol, Eig., Uebf. in Tribromhemellithol, Trinitrohemellithol, Hemellitholsulfosäure, Hemellithylsäure *ders.* 2517 b.
- Hemellitholsulfosäure, Entsteh., Eig., Salze, Amid, Uebf. in Hemellithenol *ders.* 2517 b.
- Hemellithylsäure, Entst. aus Hemellithol, Eig., Salz *ders.* 2518 b.
- α -Hemellithylsulfaminsäure, Entst., Eig., Salz *ders.* 2519 b.
- β -Hemellithylsulfaminsäure, Entst., Eig., Salz *ders.* 2519 b.
- Hemipinäthylimid, Entsteh., Eig., Anal. *C. Liebermann* 2282 b.
- Hemipinimid, Entst. aus Opiansäure

- oder Hemipinsäure, Eig., Anal. *ders.* 2278*b*: Entst. aus Opianoximsäureanhydrid *ders.* 2923*b*.
- β -Heptachlornaphthalin. Entst. aus Tetrachlornaphtochinon. Eig., Anal., Uebf. in β -Pentachlornaphtochinon *A. Claus* und *C. Wenzlik* 1165*a*.
- Heptylbenzol, Entst. aus Oenanthylidenchlorid. Eig. *F. Krafft* 2987*b*.
- i*-Heptylsäure, s. a. *H. Kiliari* 229*a*.
- Herbstzeitlose, wirksames Princip. Colehiem *C. Bender* 105*R*.
- Herderit, Zus. *J. Penfield* u. *D. Harper* 797*R*.
- i*-Hesperidin, Isolir. aus Orangen *Turet* 256*R*.
- Hexabenzoylrohrrucker. Entst., Eig., Anal. *F. Baumann* 3220*b*.
- Hexachlorbenzol, Entst. aus Chloroform deh. Hitze *W. Ramsay* u. *S. Young* 393*R*.
- ω -Hexachlor-*o*-xylol. Entst., Eig. *A. Colson* u. *H. Gautier* 291*R*.
- ω -Hexachlor-*m*-xylol, Entst. *dies.* 291*R*.
- Hexadecan. Eig. *F. Krafft* 2222*R*.
- Hexadecylbenzol, Entst. aus Jodcetyl. Jodbenzol. Natrium, Eigensch., Anal., Sulfosäure, Nitrohexadecylbenzol *ders.* 2983*b*.
- Hexadecylphenol, Entst., Eig., Anal. *ders.* 2984*b*.
- Hexahydrohämatorporphyrin. *M. Nencki* u. *N. Sieber* 605*R*.
- Hexahydroterephthalsäure, Entst. aus Tetrahydroterephthalsäure, Eig., Anal. *A. Baeyer* 1806*a*.
- Hexamethylbenzol, Entst. aus Darol deh. Schwefelsäure *O. Jacobsen* 1212*a*.
- Hexamethylbenzolhexachlorid, Entst., Eig. *A. Colson* 688*R*.
- Hexamethylenamin. Darst., Eig., Methyljodidaddition, Äthyljodidaddition *A. Wohl* 1840*a*: Ueberf. in Thioformaldehyd *ders.* 2345*b*.
- Hexamethyltriamidotriphenylamin, Entst., Eig., Salze *C. Heydrich* 760*a*.
- Hexan, Einw. der Hitze *L. Norton* u. *C. Andrews* 393*R*.
- i*-Hexan. Einwirkung von Hitze *dies.* 393*R*.
- Hexaoxyheptylsäure, Entst. aus Dextrose, Salze, Lacton *M. Kiliari* 768*a*.
- Hexaphenylrosanilin. Entst. aus Triphenylamin deh. Phosgen, Eig., Anal. *C. Heydrich* 758*a*.
- Hexylamidophenylketon. Dimethylderiv., Entst. aus Heptylchlorid deh. Dimethylanilin. Oxim *F. Krafft* 2987*b*.
- Hexyldiphenylmethan. Entst. aus Oenanthylidenchlorid, Benzol, Aluminiumchlorid, Eig., Anal., Ueberf. in Hexyldinitrodiphenylmethan *ders.* 2986*b*.
- Hexylglycerin. Entst. aus Allyldimethylcarbinol. Eigensch. *P. Orloff* 543*R*: Entst. aus Allyldimethylcarbinol. Eig., Chlorhydrin, Jodhydrin *P. Orloff* 676*R*.
- Hexylphenylketon. Entst., Eig., Acetoxim *F. Krafft* 2987*b*.
- Hippursäure, Ueberf. in Dichlor-*i*-chinolin *L. Rügheimer* 1169*a*: Condens. m. Aldehyden *J. Pöchl* 1256*a*; Einw. von Glycocoll *A. Hoffmann* 2555*b*: Einw. auf Benzaldehyd. *p*-Nitrobenzaldehyd *J. Pöchl* 3168*b*: Einw. von Aldehyden *O. Rebuffat* 251*R*: Entst. aus Glycocoll deh. Benzoylchlorid *J. Baum* 307*R*: Bildung im Thierkörper *H. Tappeiner* 566*R*.
- Hochofen. Unters. der Phenole im Theer bei d. Alexander- u. Me.-Cosh-Process in den Gartsherrie-Eisenwerken *H. Smith* 138*R*.
- Holmiumerde (Soret's Erde X), Zus. *Lecoq de Boisbaudran* 388*R*.
- Holz, Aschenanalysen *R. Romanis* 44*R*.
- p*-Homobenzenylamidoxim, Entst. aus *p*-Tolunitril, Eig., Anal., Salze, Methyl-, Äthyl-, Benzoesäure-

- äther. Ueberf. in *p*-Homobenzenylazoximbenzenyl *L. Schubart* 1487a.
- p*-Homobenzenylazoximbenzenyl, Entst., Eig., Anal. *L. Schubart* 1490a.
- Homoconiinsäure, Entst. aus Coniin, Eig., Anal., Anhydrid, Benzoylderiv. *J. Baum* 500a.
- Homo-*o*-phtalimid, Entst. aus Phenylessig-*o*-carbonsäure, Eig., Anal., Uebf. in Dichlor-*i*-chinolin 1655a; 2354b; Uebf. in Dimethylhomo-*o*-phtalimid, Trimethylhomo-*o*-phtalimid *ders.* 2354b.
- Homo-*o*-phtalmethylimid, Entst. aus Phtalylessig-*o*-carbonsäure dch. Methylamin *ders.* 2365b.
- p*-Homosalicylsäure, Entst. *Pa-naotovic* 67 R.
- Hopein, Identität mit Morphin *A. Ladenburg* 783a; s. *C. Leuken* 447 R.
- Hopfen, Bitterstoffe *H. Bungener* 447 R.; Ident. des sog. Hopeins mit Morphin *A. Ladenburg* 783a.
- Huminsubstanzen, Entst. u. Zus. *M. Conrad* und *M. Gutzeit* 2844b.
- Hutpilze in chemischer u. toxikologischer Beziehung *R. Boehm* 34 R.
- Hyaline, *C. Krakenberg* 622 R.
- Hyalogene, *ders.* 622 R.
- Hydrangea Thunbergii Lieb. (Saxifrageae). Unters. der Blätter *K. Tamba* 105 R.
- Hydrastin, Isolirung aus Wurzel von *Hydrastis canadensis*. Krystfrn. Jodmethylat. *M. Freund* u. *W. Will* 2797b; Farbreactionen *A. Lyons* 449 R.
- Hydrazinbenzoëpyrotraubensäure, Entst., Eig., Aether *A. Roder* 830 R.
- m*-Hydrazinbenzoësäure, Ueberf. in Indolderiv. *ders.* 829 R.
- p*-Hydrazintoluolsulfosäure, Einw. von conc. Schwefelsäure *E. Schneider* 837 R.
- Hydrazobenzol, Ueberf. in Phenylchinizin dch. Acetessigäther *A. Müller* 1771a; Einw. von Acetessigäther *H. v. Perger* 2140b; Ueberf. in Benzhydrazoin, *o*-Nitrobenzhydrazoin, *m*-Methylbenzhydrazoin u. s. w. *H. Cornelius* u. *B. Homolka* 2239b; Einw. von Benzaldehyd *P. Clerc* 214R.
- Hydrazoterophthalsäure, Entst. aus Azoxyterophthalsäure, Ueberf. in Azoterophthalsäure *B. Homolka* und *W. Lür* 1092a.
- Hydrazotoluol, Einw. von Acetessigäther *H. v. Perger* 2141b.
- Hydrazotoluoldisulfosäure s. a. *F. Bender* und *G. Schultz* 3235b.
- Hydrobenzamid, Ueberf. in Benzylidendibenzylimid, Benzylamin *O. Fischer* 748a.
- Hydrobenzamidtrialdehyd, Entsteh. aus Terephthalaldehyd, Eig., Anal. *H. Oppenheimer* 575a.
- Hydrobenzamidtricarbonsäure, Entst., Eig., Salz *ders.* 576a.
- Hydrobenzoïnanilid, Entst., Eig. *K. Voigt* 595 R.
- Hydrobenzoïndicarbonsäure, Entst., Eig., Anal. *H. Oppenheimer* 1817a.
- Hydrobenzoïn-*p*-toluidid, Entst., Schmp. *K. Voigt* 596 R.
- Hydro-*i*-butylutidindicarbonsäure, Entst., Aether *F. Engelmann* 16 R.
- Hydrochinon, Uebf. des Diacetyläther in *p*-Phenylenoxytrichloräther *A. Michal* 846a; Uebf. in Kohlenoxydhydrochinon, Hydrochinonameisensäure, Verbindung mit Blausäure *F. Mylius* 999a; Darst. *R. Nietcki* 1467a; gemischte Aether *F. Fiala* 140 R.; Entst. aus Chinon dch. Licht *G. Ciamician* 551 R.
- Hydrochinonameisensäure, Entsteh., Eig., Anal. *F. Mylius* 1003a.
- Hydrochinontetracarbonsäure, Entst., Eig., Aether *J. Nef* 518a.
- Hydrocuminoin, Entst. aus Cuminol; Diacetylderiv. Eig., Anal. *O. Widman* 256a.

- Hydrokrokonsäure, Entst. aus Krokonsäure *R. Nietzki* und *T. Beckiser* 296a.
- Hydromethyl- β -naphthindol, Entst., Eig. *A. Schlieper* 832 R.
- Hydroparvolidiacarbonsäure, Entst., Aether *F. Engelmann* 16 R.
- Hydro-*i*-propylutidindiacarbonsäure, Entst., Aether *ders.* 16 R.
- Hydropyrocinchonsäure, Entst., aus Propenyltriacarbonsäureester *C. Bischoff* und *C. Rach* 683 R.; s. a. *Zd. Skraup* 760 R.
- Hydroxylamin, Verh. geg. Diketone *F. Müchmeyer* 153a; Darst. aus Knallquecksilber, Aufbewahrung *E. Beckmann* 993a.
- Hydroxylgruppe, Eisenchlorid als Reagenz *H. Landwehr* 2726b.
- Hydroxyphenanthrenchinonphosphinsäure Entst., Eig. *W. Fossek* 238 R.
- β -Hydroxyphthalsäure, sfr. *C. Gräbe* und *A. Re* 602 R.
- I.**
- Ichthylsulfosäure, Darst. aus Mineralöl *R. Schröter* 375 P.
- Icterus, Verh. der Milz *J. Markay* 312 R.; durch Polyeholie *O. Minikowsky* u. *B. Nauayn* 613 R.
- Imabenzil, Entst. aus Benzil, Eig. *F. Japp* u. *P. Wynne* 601 R.
- Imidocarbamin- β -thiomilchsäure, Entst. aus Thioharustoff durch β -Jodpropionsäure, Eig.; Uebf. in β -Propionsulfosäure *R. Andreusch* 15 R.
- Imidokohlensäure, Diäthylester, Dimethylester, Eig. *F. Sandmeyer* 864a; Uebf. in Aethoxymethenyltoluylendiamin, Aethoxymethenylphenylendiamin, Aethoxymethenylamidophenol *ders.* 2651b.
- Imido-*i*-nitrosobuttersäure-Aether, Uebf. in Diäthylketin *L. Occomides* 2525b.
- Indicatoren für Phosphorsäure, Arsen säurebest. *A. Joly* 179 R.; für schwache Säuren *R. Engel* 180 R.; für die Sättigungscapacitäten der mehrbasischen Säuren *ders.* 180 R.; Anwendung von Orange 3 (Methylorange) *R. Engel* 368 R.
- Indol, Entst. aus Oxal-*o*-toluidsäure *J. Matthner* u. *W. Suida* 751 R.
- Indolcarbonsäure (2), Entst. aus Phenylhydrazin pyrotraubensäure, Eig. *E. Fischer* 1567a, 829 R.
- Indolderivate aus Phenylhydrazin *E. Fischer* 829 R.; aus Methylphenylhydrazin *J. Degen* 829 R.; aus *m*-Hydrazinbenzoesäure *A. Roder* 829 R.; aus β -Naphthylhydrazin *A. Schlieper* 831 R.
- Indoldiacarbonsäure, Entst., Eig., Aether *A. Roder* 830 R.
- Insekten, Entwicklung der Eier *A. Tschomirow* 315 R.
- Irisin, Isolirung aus den Knollen der Wasserlilie, Eig. *O. Wallach* 700 R.
- Isatinsäure, Uebf. in Aniluvitoninsäure durch Aceton *W. Pfitzinger* 69R.
- Isatosäure, Uebf. in *o*-Amidobenzhydroxamsäure, *o*-Amidobenzoylhydrazin *E. c. Meyer* u. *T. Bellmann* 65 R.; Uebf. in Bromisatosäure *R. Dorsch* 65 R.
- Isatylentoluchinoxalin, Entsteh., Eig., Anal. *O. Hinsberg* 487a.
- Isophthalaldehyd, Entst. aus Tetrachlor-*m*-xylo *A. Cobson* u. *H. Gautier* 292 R.
- Isophthalophenon, Uebf. in Dioxin *F. Müchmeyer* 1849a; s. a. *m*-Phenylendiphenylketon.
- Isophthalsäure, Uebf. in Tetrahydroisophthalsäure *A. Baeyer* 1806a.
- Itaconsäure, Const. *A. Michael* 1382a; s. a. *E. Eckmeyer* 1936b.
- J.**
- Jaboraudiblätter, basischer Bestandtheil des Pilocarpins *E. Harnack* 357 R. 613 R.

- Jaboridin. Entst. aus Pilocarpidin, Eig. *ders.* 357 R., 613 R.
- Jaborin. Entst. aus Pilocarpin *E. Hardy* u. *G. Caluets* 491 R., 703 R.
- Jaborinsäure. Entst., Salze *dieselb.* 491 R.
- Jervasäure. Ident. mit Chelidonsäure *E. Schmidt* 701 R.
- Jod, Titrierung der Lösungen durch Schwefelwasserstoff *W. Kalmann* 728a; Best. in organischen Verbindungen *P. Klason* 1910b; Austausch zwischen organischen und anorganischen Verbindgn. *H. Spindler* 165 R.; Trennung von Chlor und Brom *G. Weiss* 367 R.; Best. in Salpetersäure *W. Rougemont* 415 R.; Best. *M. Dechan* 850 R.
- Jodacetonitril. Entst., Eig. *L. Henry* 743 R.
- Jodacethiänon, Entst. aus Dijodthiophen, Jodthiophen, Eig., Anal. Phenylhydrazid; Uebf. in Jodthiophensäure *L. Gattermann* u. *M. Römer* 692a.
- Jodacrylsäure aus Propargylsäure. Eig. *F. Stolz* 542a.
- Jodaldehyd, Entst. aus Aldehyd, Eig. *P. Chantard* 97 R.; Einw. von Jod. Salpetersäure auf Alkohol *W. Bloxam* u. *E. Herroun* 677 R.
- Jodbenzoldichlorid. Entst., Eig. *C. Willgerodt* 139 R.
- γ -Jodbuttersäure, Entst. aus γ -Butyrolacton, Eig., Aether *L. Henry* 165 R.
- Jodkaliumstärkelösung, Darstg. haltbarer *C. Reinhardt* 319 R.
- Jodmethylphenylsulfon. Verh. *R. Otto* 1837a.
- α -Jodnaphthalin, Entst. a. α -Naphthylamin *E. Nölling* 135a.
- γ -Jodnitrobenzolechlorid, Entst., Eig. *C. Willgerodt* 140 R.
- Jodoctylbenzol, Entst. aus Octylbenzol, Eig., Anal. *F. Ahrens* 2720b.
- Jodoforn. Einw. des Lichts *G. Daccamo* 873 R.
- Jodol. Entst. *G. Camician* u. *P. Silber* 327 P.
- β -Jodpropargylsäure, Ueberföhrung in α -Chlor- β -dijodpropargylsäure, Chlorbromjodacrylsäure *F. Stolz* 538a.
- β -Jodpropionsäure. Darstellung *V. Meyer* 3294b; Uebf. in Propion- β -sulfosäure *F. Rosenthal* 391 R.
- Jodsäure, Zeitdauer der Reaction mit schwelliger Säure *H. Landolt* 1317a; 130 R.
- Jodstearinsäure. Entst., Eig., Uebf. in Oxystearinsäure *A. Saytzev* 20 R.; Entst. *A. Sabanczew* 240 R.
- Jodthiophen, Uebf. in Tetrachlorthiophentetrachlorid *C. Willgerodt* 138 R.
- Jodthiophensäure, Entst. aus Jodacethiänon, Eig. *L. Gattermann* u. *M. Römer* 693a.
- Juglon. Dioxim *A. Bernthsen* und *A. Semper* 168a; Ident. m. Regianin *T. Phipson* 28 R.
- Juglonsäure. Ident. mit Dinitro- α -oxyphthalsäure *A. Bernthsen* und *A. Semper* 164a.

K.

- Kälteflüssigkeit, Gemisch v. Kohlensäure u. Schwelligensäure für Kältemaschinen *R. Pictet* 44 P.
- Kältemischungen, in Bezug auf das Prinzip der grössten Arbeit *Potier* 279 R.
- Käse. Isolirung von Ptomain aus giftigen *V. Vaughan* 568 R.
- Kairin. Deriv. *C. Kohn* 602 R.
- Kakodylsäure. Wirkung im thierischen Körper *J. Marshall* u. *W. Green* 588 R.
- Kalialkoholat, Entst., Eig. *Engel* 673 R., *E. Maumené* 673 R.
- Kaliumchlorat, Prüfung auf Salpeter *G. Buchner* 39 R.; Zers. dch. Hitze *E. Maumené* 282 R.
- Kaliumchlorid. Pflanzengift *J. Munro* 219 R.
- Kaliumjodid quant. Best. *F. Meyer* 118 R.; Verhalten zu Kohlensäure *J. Mücke* 162 R.; Prüfung auf Jodat durch Stärkelösung *H. Beckurts* 415 R.

- Kaliummagnesiumcarbonat *G. Borsche* u. *P. Brünjes* 859 *P.*
- Kaliumnitrat, Gehalt des Salpeters an chlorsaurem Salz *H. Beckurts* 466 *R.*
- Kaliumselenid, Darst. in Stickstoffatmosphäre *C. Fabre* 230 *R.*; Lösungswärme *ders.* 330 *R.*
- Kaliumsulfat, Anwdg. zur Fällung der seltenen Erden *Lecoq de Boisbaudran* 202 *R.*; Einw. auf Metallphosphate b. hoher Temperatur *H. Grandeau* 525 *R.*
- Kaliumsulfocarbonat, Ersatz des Schwefelwasserstoffs bei qualitativer Analyse u. Prüfung der Arzneikörper *H. Hager* 176 *R.*; Verh. zu Nickel u. Kobaltsalzen *T. Rosenblatt* 178 *R.*
- Kaliumsulfomolybdat *G. Krüss* u. *H. Solleder* 2732 *b.*
- Kalkstein, Darst. von künstlichem aus Aetzkalk deh. Dampf *Zernikow* 225 *P.*
- Kalmuswurzel, Bitterstoff, Isolierung von Acorin, Calamin *H. Thoms* 556 *R.*
- Kamala, Isolierung von Mallotoxin *A. Perkin* u. *W. Perkin* (jun.) 3109 *b.*
- Kaolin, Doppelsilicate mit Kaliumsilicat u. Natriumsilicat *A. Georger* 483 *R.*
- Kartoffeln, Kochen mit heisser Luft *C. Pieper* 642 *P.*
- Kautschinhydrat, Entst. *G. Bouchardat* u. *J. Lafont* 698 *R.*
- Keramische Altertümer der Prov. Brandenburg. Anal., *E. Jensch* 2850 *b.*
- Keratin, Vork. in der Säugethiersehnecke *H. Steinbrügge* 459 *R.*
- Kerzen, Parfümierung *J. Burgess* 226 *P.*
- Ketone, Nomenklatur *A. Bayer* 160 *a.*; Einw. auf Thioglycolsäure *J. Bongartz* 1933 *b.*; Einw. concentrirter resp. rauchender Schwefelsäure auf aromatische *K. Kreckler* 2623 *b.*; *A. Claus* 2879 *b.*; aromat. aus Kohlenwasserstoffen durch Säurechloride und Aluminiumchlorid, Ueberführung in Kohlenwasserstoffe *K. Ells* 342 *R.*
- Ketonsäuren, Einw. auf Thioglycolsäure *J. Bongartz* 1933 *b.*
- γ -Ketonsäuren, Ueberführung in Oxythiophen-Derivate *C. Paul* 551 *a.*
- Kiefer, Zus. der Blütenstaubsehe *S. Przybytek* und *A. Famintzin* 32 *R.*
- Kieselsäure, Analyse von Silicaten in Verbindung mit Löhrohrbestimmungen *W. Hutchings* 851 *R.*
- Kinetische Gastheorie, Geschwindigkeit, welche ein Gas annimmt, wenn es von grösserem zu kleinerem Druck übergeht *G. Hirn* 380 *R.*; *Clausius* 380 *R.*; *S. Cannizzaro* 734 *R.*
- Klebstoff aus Zucker, Milch und Natronwasserglas *M. Strasser* 805 *P.*
- Knallquecksilber, Darst., Uebf. in Hydroxylamin *E. Beckmann* 993 *a.*; *Lobry de Bruin* 1370 *a.*
- Knallsäure, Uebf. in *i*-Cyanursäure, β -*i*-Fulminursäure, *i*-Cyanilsäure *L. Scholven* 22 *R.*
- Knallsilber, Zusammens. *F. Raschig* 435 *R.*
- Knochenmehl, Fermentation *A. v. Timpling* 153 *P.*
- Kobalt, Verh. der Salze zu Kaliumthiocarbonat *T. Rosenblatt* 178 *R.*; Atomgew. *C. Zimmermann* 385 *R.*; Trennung von Nickel *W. Hutchings* 851 *R.*
- Kobaltfluorür, Doppels. *R. Wagner* 896 *a.*
- Kobaltoxalat, Doppelsalz m. Kaliumoxalat (Eigsch., Anal.) *Kehrmann* 3101 *b.*
- Kobaltsulfat, bas. Sulf. *Athanasesco* 661 *R.*
- Kohle, Ueberf. in Mellithsäure durch Elektrolyse einer ammoniakalischen Lösung *A. Bartoli* u. *G. Papasogli* 169 *R.*; Verhalten geg. unterchlorigsaure Alkalien *lies.* 249 *R.*

- Kohlehydrat aus Lupinensamen, (β -Galactan), Isolierung, Eig., Anal., Uebf. in Galactose *E. Steiger* 828 a; Elementarbest. *C. Cross* u. *E. Bevan* 42 R.; Fettbildung b. Hunde *J. Munk* 409 R.; Irisin, Isol., Eig., *O. Wallach* 700 R.
- Kohlenoxyd, Absorption dch. Kupferchlorür unter Druck aus Teuergasen *A. Huntington* 123 P.; Verbrennung Zers. von Wasserdampf *H. Dixon* 157 R.; *H. Armstrong* 159 R.; Darst. *A. Berrington* 188 P.; aus Ofen- u. Generatorgasen *A. Huntington* 324 P.; Ausscheidung nach unvollkommener Vergiftung *N. Gréhan* 357 R.; Hoizung mit reinem Gas *M. Cohen* 375 P.; Ausscheidung aus Blut *S. Zaleski* 503 R.; Bild. bei Einw. von Sauerstoff auf pyrogallussaures Kalium *B. Tacke* 793 R.; Darst. unter Anwend. von Kupferchlorür *A. Fritsch* 859 P.
- Kohlenoxydhydrochinon, Entst. aus Hydrochinon durch Ameisensäureanhydrid *F. Mylius* 999 a.
- Kohlensäure, Verh. geg. Schwefelkohlenstoff und Kupfer *A. Fiolart* 10 R.; Absorptionsapparat zur Best. *F. Strohm* 321 R.; Verwerthung u. Regenerierung d. flüssigen *H. Herberts* 373 R.; Best. im Meerwasser *A. Hamburger* 389 R.; Lichtbrechungsvermögen *J. Chappuis* und *C. Rivière* 649 R.; Darst. aus Kalkofengas *H. Fashender* 859 P.; Darst. aus Ammoniumalaun dch. Alkalicarbonate *H. u. J. Beins* 885 P.; Best. in Luft *T. van Nijfs* 713 P.
- Kohlenstoff, organ., der Erdboden, welche freien Stickstoff fixiren *Berthelot* 335 R.; Bestimmung im Eisen *V. Eggerts* 712 R.; Best. in Ackererden *G. Gustafson* 881 R.
- Kohlenstoffnickel, Darst. *L. Pöhl* 658 R.
- Kohlenstoffsulfochlorid, Einw. auf tertiäre aromat. Amine *A. Kern* 889 R.
- Kohlenwasserstoffe C_9H_{12} , Vork. im Harzgeist *W. Kelbe* 1969 b; neuer aus japanischem Petroleum *E. Divers* u. *T. Nakamura* 349 R.; Anal. von Gemengen aromatischer *C. Friedel* u. *J. Crafts* 42 R.; Destillirblase *H. Fenner* 223 P.; Verh. geg. Hitze *L. Norton* und *C. Andrews* 393 R.; Polymerisation bei gewöhnl. Temperatur *H. Roscoe* 393 R.; Verbrennungs- u. Bildungswärme *Berthelot* u. *Vielle* 428 R.
- Koks, Bereitung *H. Herzberg* 125 P.; Abscheidung leichter Kohlenwasserstoffe aus Ofen-Gasen *F. Carves* 328 P.
- Koksofen, horizontaler mit zweiräumigen Lufterhitzern *C. Otto & Co.* 191 P.; *R. de Soldenhoff* 226 P.
- Komenaminsäure; Ueberführung in Oxalimid *H. Ost* u. *A. Mentz* 3228 b.
- Koppit, Anal. *G. Bailey* 319 R.; Anal. ders. 366 R.
- Kaprin, Entsteh. aus Trimethylamin dch. Chloraceton, Salze *S. Niemcewicz* 749 R.
- Kreatinin, Best. im Harn nach Neubauer *E. Salkowski* 560 R.; Entst. *E. Durillier* 680 R.
- Krennerit von Nagyag, Zus. *L. Sipőcz* 96 a.
- Kreosolcarbonsäure, Entst. aus Kreosol dch. Natrium u. Kohlensäure Eig., Anal., Salze, Aether *H. Wende* 2324 b.
- o-Kresol, Ueberf. in Salicylsäure *B. Heymann* u. *W. Koenigs* 3306 b; Aluminiumverb. *J. Gladstone* u. *A. Tribe* 139 R.
- m-Kresol, Uebf. in Tribrom-m-Kresol *E. Werner* 866 R.
- p-Kresol, Ueberf. in p-Oxybenzoesäure *B. Heymann* und *W. Koenigs* 705 a; 3304 b; Uebf. in Dimethylcumarsäure *A. Hantzsch* u. *E. Lang* 1298 a; Einw. von Brom *E. Werner* 867 R.
- Kresorsellinsäure, Ueberführ. in

- Dimethylantrachryson *E. Cahn* 755 a.
- o*-Kresyläther, Entst. aus Aluminium-*o*-Kresylat *J. Gladstone* u. *A. Tribe* 139 R.
- Kritischer Druck fester Substanzen *V. e. Richter* 1057 a; 1938 b.
- Kritische Temperatur von Propylchlorid, Aethylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, Propylamin, Dipropylamin *C. Vincent* u. *S. Chappuis* 733 R.
- Krokonaminsäure, Entst., Eig., Salze *R. Nietzki* und *T. Benckiser* 773 a.
- Krokonsäure, Entst. aus Diamidotetraoxybenzol, Salze; Uebf. in Hydrokrokonsäure, Krokonsäurehydrür, Thiokrokonsäure, Leukonsäure, Pentaoxid der Leukonsäure, Const. *R. Nietzki* und *T. Benckiser* 294 a; Dianilid, Uebf. in Krokonaminsäure, Phenylhydrazid, Einw. von *o*-Tolylendiamin *dies.* 772 a.
- Krokonsäurehydrür, Entst., Eig., Anal. *dies.* 297 a.
- Krystallform, Theorie ü. Zusammenhang mit der Atomzusammensetzung chemischer Verbindgn. *W. Barton* 201 R.
- Krystallwasser, Festigkeit der Molekülbindung in Verbdgn. *S. Pickering* 430 R.; *W. Nicol* 808 R.; *W. Perkin* 808 R.
- Kühler, Oberflächen— für metallangreifende Gase u. Dämpfe *A. Peckiney & Co.* 270 R.
- Kürbis. Zus. der stickstoffhaltigen Bestandtheile d. Keimlinge *E. Schulze* 32 R.
- Kumys, Analyse *H. Wiley* 713 R.
- Kupfer, Reinigung von Arsen und Antimon i. Grossbetriebe *E. Deligny* 122 P.; Wanderung durch Gasschicht *R. Blondlot* 132 R.; Verh. gegen Schweflige Säure *M. Causse* 160 R.; Trennung von Cadmium, Zink, Cobalt durch Ammoniumhyposulfit *A. Carnot* 266 R.; 364 R.; Trennung von Cadmium *L. Backelandt* 465 R.; Reinigung von Arsen und Antimon *E. Deligny* 469 P.; mikroskopische Reaction *K. Haushofer* 630 R.; Schutz von Kesseln gegen Angriff von Laugen *M. Honigmann* 632 P.; Darst. von Röhren ohne Nath. Falz oder Lötung und ohne Giessen *K. Berg* 799 P.; Raffination, Analyse, Eig. *W. Stahl* 852 R.; Schweissen mit Nickel und Kobalt *T. Fleimann* 858 P.
- Kupfercalciumacetat, Umwandlungstemperatur bei Bildung *J. van't Hoff* u. *C. van Deventer* 2150 b.
- Kupferchlorür, Darst. aus Kupfervitriol, unterphosphorigs. Natrium u. rauch. Salpetersäure *Carazzi* 528 R.
- Kupferjodid, Doppelsalze mit Ammoniak *A. Sayler* 659 R.
- Kupferkaliumsulfat, Eig., Verh., spec. Wärme dreier Modificationen *S. Pickering* 159 R.
- Kupferoxyd, calorimetrisches Verhalten *Joannis* 525 R.
- Kupfersulfat, Dissociation *W. Müller-Erzbach* 2877 b; Löslichkeit bei Gegenwart v. Ammoniumsulfat *R. Engel* 94 R.; Doppelsalz mit Magnesiumsulfat *E. Aston* u. *S. Pickering* 283 R.; Dissociation der Hydrate *H. Lescuyer* 523 R.
- Kylothraustinsäure, Entst. aus Chinolin, Eig., Anhydrid, Salze; Uebf. i. Pyridylanthrilsäure *H. Weidel* u. *H. Strache* 755 R.

L.

- Lactamidobenzoësäure, Entst., Eig. *H. Schiff* 296 R.
- Lactidamidobenzoësäure, Entst., Eig. *G. Pellizzari* 255 R.
- Lactone, Verh. geg. Phenylhydrazin und Hydroxylamin *V. Meyer* und *F. Münchmeyer* 1706 a; Einw. von Cyankalium *W. Wislicenus* 439 R.
- Laetucerin, Entst. *O. Hesse* 701 R.

- α -Lactucerosol, Entst., Eig., Acetyl-derivat, Propionylderivat *ders.* 701 R.
- β -Lactucerosol, Entst., Eig., Acetyl-deriv. *ders.* 701 R.
- Lävulinsäure, Uebf. in Oxythiotolen *W. Kues* u. *C. Paal* 553a; Uebf. in Methylhydroxyglutarsäure, Cyanvalerolacton *J. Block* und *B. Tollens* 706a; Bildung aus Stärke, Dextrose, Sorbin, Salicin, Amygdalin *C. Wehmer* u. *B. Tollens* 707a; Ueberf. in γ -Amidovaleriansäure *J. Tafel* 2414b; Entst. aus Lävulose oder Dextrose oder Milchzucker *M. Conrad* und *M. Guthzeit* 2569b; Uebf. in α -Methylglutarsäure, β -Methylpenthiophen *K. Krekeler* 3268b; Const. *J. Bredt* 834 R.; Phenylhydrazid, Tolylydrazid, Xylylydrazid, Naphtylydrazid *Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning* 887 P.
- Lävulose, Ueberf. in Trioxybuttersäure durch Bromwasser *M. Hönig* 172a; Uebf. in Trioxybuttersäure, spezifische Drehung *A. Herzfeld* u. *H. Winter* 390a; Anilid *B. Sorokin* 513a; Zers. dch. Schwefelsäure und Salzsäure *M. Conrad* u. *M. Guthzeit* 2469b; Anilid *Sorokin* 298 R.; Darst. aus Topinambur *Champy* und *Fils* 642 P.; Verbdg. mit Glucose *Berthelot* 747 R.
- Lävulosecarbonlactonsäure, Darst. in krystallisirtem Zustande *H. Kiliani* 1914b.
- Lävulosecyanhydrin, Darst., Uebf. in Lävulosecarbonsäure, Methylbutylessigsäure *ders.* 221a;
- Lauge, Schutz kupferner Kessel dch. Eisendraht *M. Honigmann* 632 P.
- Leber, Pathologie, normale Bildungsstätte des Gallenfarbstoffes *H. Stern* 35 R.; Bildung des Harnstoffs *W. v. Schröder* 314 R.; schwefel- und phosphorhaltiger Bestandtheil *E. Drechsel* 355 R.; Fähigkeit Zucker aus Fett zu bilden *J. Seegen* 582 R.; Einfluss der Extirpation auf Stoffwechsel *O. Minkowski* 614 R.
- Lecithin, Nachweis in Pflanzen *E. Heckel* u. *F. Schlagdenhauffen* 758 R.
- Leder, Darst. von sämischgarem mit polirter Narbenseite *F. Clark* 425 P.; Gerben u. Färben *P. Reinsch* 806 P.
- Legirungen, Darstellg. *H. Niewerth* 151 P.; Darstellg. unter Benutzung von Schwefelalkalien *N. Schliephack* 271 P.
- Leim, Unterscheidung von Eiweißkörpern und Peptonen auf capillarmetrischem Wege *G. Bodländer* u. *J. Traube* 1871a.
- Leinölsäure, Entstehg., Eig., Zus. *K. Peters* 745 R.
- α -Lepidin- β -carbonsäure, Jodmethylat, Chlormethylat des Aethers, Einw. von Alkali *A. Hantzsch* 38a.
- Leucosin, Uebf. in Proteinsäure, Glucoprotein *P. Schützenberger* 30 R.
- Leuchtgas, Darst. unter Vergasung des Theers *G. Davis* 208 R.; Reinigung *A. Mc. Dougall* 328 P.; Retorten *W. Clifff* 328 P.; Reinigung *J. Hanson* 472 P.; Best. des Schwefels und der Verunreinigungen *F. Fairley* 588 R.
- Leuchtmasse. *C. Schmidt* 73 P.
- Leucin, Spaltung in rechts- u. linksdrehendes *F. Schutze* u. *E. Rosshorff* 567 R.
- Leukomalachitgrünaldehyd, Entsteh., Eig. *W. Loew* 213 R.
- Leukomalachitgrünearbonsäure, Entsteh. aus Terephthalaldehyd *ders.* 212 R.
- Leukonditoluylenchinoxalin, Entst. aus Leukonsäure dch. *m-p*-Toluylendiamin, Eig., Anal., Phenylhydrazid *R. Nietzki* u. *F. Benckiser* 776a.
- Leukonsäure, Entst. aus Krokonsäure, Kryst., Pentaosimid, Const. *ders.* 301a.
- Lichenin, Uebf. in Dextrose dch. Inversion *P. Klason* 2541b.

- Löslichkeit, Best., *T. Rosenblatt* 2535b; fester Körper unter Druck *F. Braun* 865 R.
- Lösungen, *W. Alexejeff* 428 R.; Einfluss des Concentrationsgrades auf den Gefrierpunkt *F. Raoult* 591 R.; Natur *W. Tilden* 644 R.
- Luft, Filtration *P. Prat* 150 P.; vom Cap Horn, Anal. *A. Müntz* u. *E. Aubin* 222 R.; Reinigung dch. berieselte Flächen *A. Gontard* 269 P.; Dichte der verflüssigten *S. Wroblewski* 382 R.; Best. der Kohlensäure *T. van Nijps* 713 R.; Vork. von Stärke verzuckernden Fermenten *H. Goldschmidt* 271 R.; Analyse *O. Pettersson* 849 R.
- Luftpumpe, Quecksilber- nach Sprengel *W. Donkin* 468 P.; Wasser- *O. Witt* 669 R.
- Lupinen, Entfernung des Bitterstoffs dch. Ammoniak *P. Soltzien* 805 P.
- Lupinus luteus*, dextrinartiges Kohlehydrat der Samen *E. Steiger* 827 a; Isolirung von Arginin aus Keimlingen *E. Schultze* und *E. Steiger* 1177 a.
- Lupulin, Isolirung von Buttersäure, Valeriansäure *J. Ossipow* 604 R.
- Lupulinsäure, Entst., Eig. *H. Bungenier* 448 R.
- α -Lutidin, Platinsalz (Verh.) *Oechsner de Coninck* 104 R.
- α - α -Lutidin, Ident. des aus Thieröl u. aus Zimtaldehyd dch. Acetessigäther, Eig., Salze, Oxydation *C. Roth* u. *O. Lange* 786 a.
- β -Lutidin, Platinsalz (Verh.) *Oechsner de Coninck* 104 R.
- Lutidin, drittes (?) est. *A. Ladenburg* u. *C. Roth* 2586 b.
- Lutidindicarbonsäure, Uebf. in Dimethylnicotinsäure, *i*-Cinchomeconsäure *L. Weiss* 1305 a.
- Lutidintricarbonsäure, Entsteh. aus Benzylidencollidindicarbonsäure, Eig., Salze *W. Epstein* 19 R.
- M.**
- Maassanalyse, Anw. von Natriumbromat *Kratschner* 39 R.; Methode für die Lösungen einen genau bestimmten Procentgehalt herzustellen *E. Pflüger* 221 R.
- Magdalaroth, Zus. *P. Julius* 1365 a.
- Magen, Vorkommen von Milchsäure *C. Ewald* 451 R.; zeitliches Auftreten der Salzsäure *E. Frerichs* 452 R.; Einfl. einiger Mittel auf künstl. Verdauung *S. Klibowicz* 512 R.; niedere Organismen im Inhalt *W. de Bary* 580 R.
- Magensaft, Entst. der freien Salzsäure *H. Landwehr* 846 R.
- Magnesia, Darst. aus Magnesiumsulfat *A. Vogt* 469 P.; Darst. aus Magnesiumchlorid *Salzbergwerk Neustassfurt* 860 P.
- Magnesiumcarbonat, Darst. von alkalifreiem *C. Heyer* 887 P.
- Magnesiumchlorid, Behandl. bei Darst. von Kaliumchlorat aus Magnesiumchlorat *E. Muspratt* u. *G. Echellmann* 517 P.; Zers. unter Anwendung poröser Materie *J. Wilson* 800 P.; Verarbeitung auf Salzsäure, Chlor, Magnesia *A. Vogt* 886 P.
- Magnesiumkaliumsulfat, Eig., Verh. *S. Pickering* 159 R.
- Magnesiumphosphat, Darst. mit Schwefligesäure *M. v. Maltzan* 861 P.
- Magnesiumsulfat, Doppelsalz mit Natriumsulfat (Astrakanit) Umwandlungstemperatur *J. van't Hoff* und *C. van Deventer* 2144 b; 2151 b.; Uebf. in Magnesia und Schwefel *A. Voigt* 469 P.
- Magnetische Rotation der Mischungen von Wasser mit einigen Fettsäuren, mit Alkohol u. Schwefelsäure *W. Perkin* 808 R.
- Mais, Uebf. in Cerealino *J. Gent* 155 P.; Darst. von Stärke *W. Jebb* 890 P.
- Malaminsäure, Entst. aus Diazobornsteinsäure, Eig., Anal., Methyläther *T. Curtius* u. *F. Koch* 2461 b.

- Maleinsäure, saurer Anilid *A. Michael* u. *G. Palmer* 1375 a.
- Mallotoxim, Isolirung aus Kammala, Eig., Anal., Acetylderiv. *A. Perkin* u. *W. Perkin* (jun.) 3109 b.
- Malondibenzam säure, Entsch., Eig. *H. Schiff* 253 R.
- s*-Malondimethylamid, Verh. zu Salpetersäure *A. Franchimont* 13 R.
- Malonitril, Entst. aus Cyanacetamid. Eig. *L. Henry* 485 R.
- Malonsäure, Uebf. in Propantetracarbonsäureäther dch. Formaldehyd *W. Perkin* 1053 a; Finn. von Essigsäureanhydrid *J. Kleemann* 2030 b; Uebf. in Butan- ω_2 - ω_3 -tetracarbonsäureäther *W. Perkin* (jun.) 2038 b; Uebf. in Phloroglucintriacarbonsäureäther *E. Lang* 2937 b; Uebf. in substituirte Chinolinderivate dch. Imidchloride *F. Just* 45 P; Löslichkeit des Calcium- u. Baryumsalzes *Z. Myczyński* 729 R.
- Maltodextrin, s. a. *H. Brown* 433 a.
- Malyldibenzam säure, Entsch., Eig. *H. Schiff* 297 R.
- Malz, Darst. von diastaserichem *M. Rotten* 423 P; Einw. auf Metalle *D. Klein* u. *A. Berg* 484 R.
- Malzpepton, Bez. zum Fibrinpepton *F. Szymanski* 257 R.
- Mangan, Verbindungen mit den alkalischen Erden *G. Rousseau* 201 R.; Best. mit Wasserstoffhyperoxyd *J. Barlow* 219 R.; gewichtsanalyt. Best. *C. Reinhardt* 361 R.; Best. *Meinecke* 464 R.; Fluorescenz der Verbindungen unter dem Einfluss der elektr. Entladung *Lecoq de Boisbaudran* 738 R.; Verbindungen des Ammoniaks mit Metallpermanganaten *T. Klobb* 740 R.; Trennung von Eisen *L. Blun* 350 R.; Best. in Roh Eisen *L. Deane* 851 R.
- Manganchromat, Doppelsalze mit Kaliumchromat u. Ammoniumchromat *M. Hensgen* 8 R.
- Manganhyperoxyd, Einw. von Salzsäure haltigem Aether *O. Christensen* 662 R.
- Manganoxyd, Verb. mit Chromsäure *M. Hensgen* 8 R.
- Manganoxyde, s. a. *C. Rammelsberg* 50 R.
- Mangansäure, Bildg. u. Zerfall von Baryum- und Strontiumsalz *G. Rousseau* 230 R.; von Natriumsalz *ders.* 661 R.
- Mangansulfat, Darst. aus Gemenge von Spatheisenstein u. Zinkblende *Anonyme Gesellschaft des Silber- u. Bleibergwerks Friedrichshagen* 632 P.
- β -Mannid, Entsch., Eig. *A. Siewolnow* 297 R.
- Mannit, Oxydation dch. Permanganat *F. Iwig* u. *O. Hecht* 468 a; Oxydation zu Lävulose *F. Dajert* 911 a; *F. Iwig* u. *O. Hecht* 1561 a.
- Mannitdichlorhydrin, Darst., Reduction, Uebf. in β -Mannid *A. Siewolnow* 297 R.; Isolirung aus dem Cambialsafte d. Fichte *J. Kachler* 748 R.
- Mekoninessigsäure, Entschg. aus Opiansäure, Eig., Anal., Salze, Methyläther; Uebf. in Opianylessigsäure, *o*-Nitromekoninessigsäure *C. Liebermann* und *S. Kleemann* 2290 b.
- Melan, Entsch. aus Rhodanammonium, *P. Klason* 340 R.
- Melanurensäure, Darst., Eig., Salze *M. Striegler* 244 R.
- Melasse, Verarbeitung mit Kalkhydrat und Aetzkalk *J. Wolff* 45 P; Entzuckerung durch Kalk u. Magnesia *L. Harprath* 76 P; Trennung von Kalk und Strontium bei Entzuckerung *M. Rotten* 892 P.
- Melem, Entsch. aus Melan *P. Klason* 340 R.
- Melitose, quant. Best. *R. Creydt*, 3115 b; Ident. m. Raffinose aus Melasse, Baumwollsamensamen u. Eucalyptusmanna *B. Tollens* u. *Rischbiel* 299 R.
- Melitröse, Nachweis und quant. Best. neben Rohrzucker *C. Scheibler* 2868 b.

- Mellogen, Oxydation *A. Bartoli* und *G. Papasogli* 250 R.
- Molonwasserstoff, s. u. *Cyanlon*.
- Menthol, Uebf. in Oxymenthylsäure, β -Pimolinsäure, Urethan, Benzylidenmenthylurethan, Menthylcarbonat *M. Arth* 436 R.
- Menthylcarbonat, Entst., Eig. *ders.* 437 R.
- Menthylchlorid. Ident. mit Menthydrochlorat *ders.* 437 R.
- Menthylphtalsäure, Entst., Eig. *ders.* 438 R.
- Menthylsuccinat, Entst., Eig. *ders.* 438 R.
- Mercaptan, Verbindungen mit Ketonensäuren *R. Escates* und *E. Baumann* 1787a; Aldehyden, Ketonen *E. Baumann* 2803b.
- Mercurialis perennis L., physiologische Wirkung *H. Schulz* 617 R.
- Mesaconsäure, Const. *A. Michael* 1383a; s. u. *E. Erlenmeyer* 1936b.
- Mesitylen, Uebf. in Brommesitylen, Brommesitylenbromid *J. Schramm* 212a.
- Mesityloxyd, Condens. mit Ammoniak *F. Canzoneri* u. *G. Spica* 818a.
- Mesitylphenylketon, Verhalten geg. Schwefelsäure *A. Claus* 2879b.
- Mesitylphenylketonsulfosäure, Entst., Barytsalz *ders.* 2881b.
- Mesitylphtalid, Entst., Eig. *L. Gresly* 686 R.
- Metalle, elektrolytische Fällung aus Lösungen verschiedener Concentration und verschiedenem Abstand der Elektroden *A. Renard* 159 R.; Einwirkung von Natronlauge *W. Fenator* 282 R.; Darstellung der Leicht- durch Elektrizität *J. Umbolt* und *Chem. Fabrik Gossnitz, Böttiger* und *Seidler* 324 P.; Trommung dch. Oxalsäure *C. Luckow* 708 R.
- Metamerie beim Benzol *A. Haas* 687 R.
- Methämoglobinurie, bei Intermittons. eigenthümlicher Fall. *C. Heinemann* 580 R.
- 1-Methoxy-3-chlor-*i*-chinolin, Entst. aus Dichlor-*i*-chinolin, Eig., Anal. *S. Gabriel* 2359b.
- p*-Methoxycumarilsäure, Entst. aus Bromumbelliferonmethylether, Eig., Anal., Uebf. in *p*-Methoxyhydrocumarilsäure, *p*-Methoxycumaron *W. Will* u. *P. Beck* 1783a.
- p*-Methoxycumaron, Entst. aus *p*-Methoxycumarilsäure, Eig., Anal. *dis.* 1784a.
- Methoxydiäthylacetessigäther, Entst., Eig. *S. James* 101 R.
- p*-Methoxyhydrocumarilsäure, Entst., Eig., Anal. *W. Will* u. *P. Beck* 1783a.
- Methoxydiallylessigsäure, Entsteh., Eig., Salze *S. Baratjew* 58 R.
- Methoxylgruppe, Nachweis und Best. *S. Zeisel* 143 R., 798 R.
- Methoxymethyläthylacetone, Entst., Eig., *S. James* 101 R.
- m*-Methoxy-*p*-nitrobenzaldehyd, Darst. *L. Landsberg* 861 P.
- Methoxyphenylchlor-*i*-chinolin, Entst. aus Phenylchlor-*i*-chinolin, Eig., Anal. Uebf. in Chlor-*i*-benzalphtalimidin *S. Gabriel* 2357b.
- p*-Methoxy-*o*-phenylendiamin, Entst. *A. Scheidel* 518 P.
- Methylacetanilid, Entst. aus Dimethylanilin dch. Acetyl bromid *W. Stuedel* 1947b.
- Methylacetessigäther, Uebf. in Methylchlorerotonsäure, Dichlormethylacetessigäther *A. Isbert* 684 R.
- β -Methylacetopenthiophen, Entsteh. aus β -Methylpenthiophen, Eig., Anal. Oxim *K. Kreckler* 3272b.
- β -Methyl- β -acetothiennon, Entstehung aus reinem β -Thiolen, Phenylhydrazid, Oxim, Uebf. in

- Nitromethylacetotheionon *R. Demuth* 1859 *a*.
- Methylacetyl-*m*-chloranilid, Entst. aus Dimethyl-*m*-chloranilid dech. Acetyl bromid *W. Stuedel* 1948 *b*.
- Methylacridin, Krystallf. *A. Bernthsen* u. *A. Ossan* 427 *a*.
- Methyläthylanilin, Propyljodidaddition *A. Claus* u. *H. Hirzel* 2788 *b*.
- Methyläthylcarbinol, Entsteh. aus Dimethylallylalkohol, *Eig. A. Lieben* und *S. Zeisel* 394 *R*.
- Methyläthyllessigsäure, Zinksalz *E. Schmitt* 679 *R*.
- Methyläthylindol (2, 3), Entst. aus Methylpropylketonphenylhydrazin, *Eig. F. Fischer* 1565 *a*, 829 *R*.
- Methylalkohol, Einw. von Aldehyd und Salzsäure *A. Claus* u. *E. Traiener* 3004 *b*; Anwesenheit in den Produkten der wässrigen Dest. der Pflanzen *Maquenne* 32 *R*.; Verbdg. mit Kupfersulfat *de Forerand* 236 *R*.; Verbindung mit wasserfreiem Baryt *ders.* 485 *R*., 673 *R*.; acetonfreier aus Holzgeist *R. Pieper* u. *M. Rotten* 721 *P*.
- Methylamidodiperchlorkyanidin, Entst., *Eig. A. Weddige* 68 *R*.
- Methylamidouracil, Entst., *Eig. R. Behrend* 102 *R*.
- Methylamidovaloriansäure, Entsteh. aus Butylaldehyd dech. Blausäure, *Eig. Salze A. Menozzi* und *C. Belloni* 823 *R*.
- Methylamin, Entst. aus Methylchlorid *C. Vincent* und *Chappuis* 207 *R*.; Zers. dech. Hitze *A. Müller* 337 *R*.
- Methylanilin, Entst. aus Diazobenzolanilid *R. Friswell* und *A. Green* 2035 *b*; Uebf. in *p*-Nitrosomethylphenylnitrosamin *O. Fischer* und *E. Hepp* 2993 *b*; Einw. von Fumarsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure *A. Piutti* 555 *R*.
- Methylanilinfurfuranilin, Entst., *Eig. H. Schiff* 848 *a*.
- β -Methylanthracen, Entstehung *L. Gresty* 686 *R*.
- β -Methylanthrachinon, Entsteh. aus *p*-Toluylo-benzoësäure, *Eig. K. Elbs* 342 *R*.; Entst. *L. Gresty* 681 *R*.
- 1-Methylanthragallol, Entst. aus *o*-Toluylsäure dech. Gallussäure, *Eig. Analyse, Acetylderivat F. Cohn* 2334 *b*.
- 2-Methylanthragallol, Entst. aus *m*-Toluylsäure dech. Gallussäure, *Eig. Acetylderiv. ders.* 2336 *b*.
- 3-Methylanthragallol, Entst. aus *p*-Toluylsäure dech. Gallussäure, *Eig. Anal. Acetylderiv. ders.* 2335 *b*.
- 4-Methylanthragallol, Entst. aus *m*-Toluylsäure dech. Gallussäure, *Eig. Acetylderiv. ders.* 2336 *b*.
- Methyltropasäure, Entst. aus *a*-Toluylsäure dech. Paraldehyd und Essigsäureanhydrid *A. Ogliastro* 251 *R*.
- m*-Methylbenzhydrazoïn, Entst., *Eig. H. Cornelius* u. *B. Homolka* 2240 *b*.
- p*-Methyl-*o*-benzylbenzoësäure, Entst. aus *p*-Tolylphtalid *L. Gresty* 686 *R*.
- Methyl-*i*-butylelessigsäure, Entst. aus Lävulose oder Acetessigäthersynthese *H. Kiliani* 225 *a*.
- p*-Methylcarbostyryl, Entst. aus Acetessiganilid *L. Knorr* 828 *R*.
- α -Methylechinolin- γ -carbonsäure, Entst. aus α - γ -Dimethylechinolin, Ident. m. Anilavitoninsäure *C. Beyer* 345 *R*.
- Py*-1-Methylechinoxyl, s. a. *L. Knorr* 828 *R*.
- Py*-1-Methyl-3-chlorchinolin, s. a. *ders.* 828 *R*.
- Methylchlorerotonsäure, Entst.

- aus Methylacetessigäther *A. Isbert* 685 R.
- Methylchlorid, Uebf. in Methylamin, Trimethylamin deh. Ammoniak unter Druck *C. Vincent* und *Chappuis* 207 R.
- Methylechrysoidin, Entst. aus Methyl-*m*-phenylendiamin, Eigenschaft, Analyse *E. Nötling* und *T. Stricker* 549 a.
- Methyleollidin- β -carbonsäurebetain, Entst., Eig., Anal. *A. Hantzsch* 35a.
- Methyleumarilamid, Entst., Eig., Anal. *ders.* 2402 b.
- β -Methyleumarilsäure, Entst. a. Phenol durch Acetchloroessigäther, Aether, Eig., Anal., Salze, Uebf. in β -Methyleumaron *derselbe* 1292 a; Ueberführung in Methylthiocumarilsäureäther, Methyleumarilamid *ders.* 2401 b.
- β -Methyleumaron, Entst. aus β -Methyleumarilsäure, Eig., Anal. *A. Hantzsch* 1294 a.
- 7-Methyl-5-dichlor-6-7-dehydroheptamethylen-1-4-dicarbon-säure, Entst., Aether *W. Perkin* (jun.) u. *M. Obrenbisky* 2054 b.
- Methyldiphenylglyoxalin, Entst. aus Benzil, Eig. *F. Japp* u. *P. Wynne* 600 R.
- Methyldipropylcarbinol, Entsteh. aus Butyron deh. Methyljodid und Zink *A. Gortalov* und *A. Saytzev* 60 R.
- Methyldithiobiuret, Entsteh. aus Methylthiocarbaminocyanamid, Eig. *A. Wunderlich* 452 a.
- Methylenblau, Verh. *M. Andresen* 2212 b; physiol. Wirkung *P. Ehrlich* 70 R.
- Methylenchlorid, Einwirkung von Wasser, Ammoniak *G. André* 682 R.
- Methyldiäthyläther, Darst. *W. Greene* 208 R.; *L. Henry* 292 R.
- Methylenoxyd, Darst. *B. Tollens* 2133 b.
- Methylenphtaläthimidin, Entst. aus Phtalylessigsäure, Eig., Anal., *E. Mertens* 2369 b.
- Methylenphtalphenimidin, Entst. aus Phtalylessigsäure deh. Anilin *ders.* 2372 b.
- α -Methylglutarsäure, Darst., Uebf. in β -Methylpenthiophen *K. Kreckler* 3268 b.
- Methylharnstoff, Ueberf. in Dimethyl-*i*-cyanursäure *A. W. Hofmann* 2070 b.
- Methylhydroxyglutarsäure, Entsteh. aus Lavulinsäure *J. Block* u. *B. Tollens* 706 a.
- Methylhydroxyxanthin, Entst. aus Anidomethyluracil, Eig. *R. Behrend* 102 R.
- Methylhypochlorit, Darstellung, Eigenschaft, Analyse *T. Sandmeyer* 859 R.
- n*-Methylindol, Einw. von Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid *E. Fischer* 2988 b.
- Methylindol (2), Entst. aus Acetophenylhydrazin *ders.* 1564 a; 829 R.; (3), Entst. aus Propylidenphenylhydrazin, Hydroderivate *ders.* 1566 a; 829 R.
- Methylindolessigsäure (2, 3), Entsteh. aus Phenylhydrazinlavulinsäure *ders.* 1568 a; 829 R.
- p*-Methylisatosäure, Eig., Uebf. in Nitromethylisatosäure, Methylisatosäure, Acetylmethylisatin *Panaotomic* 66 R.
- 7-Methyl-5-keto-6-7-dehydroheptamethylen, Entsteh., Eig., Anal. *W. Perkin* (jun.) u. *M. Obrenbisky* 2053 b.
- 7-Methyl-5-keto-6-7-dehydroheptamethylen-1-4-dicarbon-säure, Entsteh. aus Diacetyladipin-

- säure, Eigsch., Anal., Aether *dies.* 2051 *b.*
- Methylketol, Entst. aus Acetophenylhydrazin *E. Fischer* 1564 *a.*; 829 *R.*; Eiw. von Benzaldehyd, Paralddehyd, Phitalsäureanhydrid, Essigsäureanhydrid, Phenylhydrazin, Diazobenzolchlorid *ders.* 2988 *b.*; Ueberf. in Chinolin *G. Ciamician* 3028 *b.*
- Methyllepidoon, Uebf. in Tetrahedromethyllepidoon *C. Knorr* u. *C. Klotz* 3301 *b.*; Entst. aus Oxylepidin, *Eig. I. Knorr* 828 *R.*; Entst. aus Methyl-anilin *deh.* Acetessigäther, *Eig. ders.* 828 *R.*
- Pr-2-Methyl- β -naphthindol, Entsteh., *Eig. A. Schlieper* 831 *R.*
- Methyl- α -naphtofurfuran, Entst., *Eig., Anal. A. Hantzsch* u. *G. Pfeiffer* 1303 *a.*
- Methyl- β -naphto- α -furfuran, Entsteh., *Eig., Anal. dies.* 1305 *a.*
- Methyl- α -naphtofurfurancarbonsäure, Entst. aus α -Naphtol-durch. Acetchloroessigäther, *Eigsch., Anal. A. Hantzsch* und *G. Pfeiffer* 1303 *a.*
- Methyl- β -naphto- α -furfurancarbonsäure, Entst., *Eig., Anal. dies.* 1304 *a.*
- Methylnicotinsäurebetain, Entsteh. aus Nicotinsäure, *Eig., Anal. A. Hantzsch* 33 *a.*
- Methyl-*m*-nitranilin, Entst. aus Nitranilin, *Eig. Anal.* Uebf. in Methyl-*m*-phenylendiamin *E. Nölling* u. *T. Stricker* 648 *a.*
- Methyloctylthiophen, Entst. aus Jodthiolen od. Octylthiophen, *Eig., Anal. E. v. Schweinitz* 648 *a.*
- β -Methylpenththiophen, Entst. aus α -Methylglutarsäure, *Eig., Anal.* Uebf. in Methylacetopenththiophen *K. Krekel* 3268 *b.*
- Methylphenanthridin, Ident. mit α -Phenylindol *H. Pictet* 1063 *a.*
- Methylphenazin, Entst. aus *m-p*-Toluyldiamin *deh.* Brenzcatechin *V. Merz* 726 *a.*
- Methylphenylacridinhydroxyd, Krstfrm. *A. Bernthsen* u. *A. Ossan* 426 *a.*
- Methylphenylacridinium-jodid, Krystfrm. *dies.* 426 *a.*
- Methylphenylamidobenzoylchlorid, Uebf. in Rosanilinfarbstoffe *deh.* tert. Amine *Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning* 226 *P.*
- Methylphenylaminsuccinid, Entsteh., *Eig., A. Patti* 555 *R.*
- Methylphenyleyantriazol, Entst. aus Dicyanphenylhydrazin *deh.* Pyrotraubensäure *J. Bladin* 2599 *b.*
- Methyl-*m*-phenylendiamin, Entsteh. aus Methyl-*m*-nitranilin, *Eig.* Uebf. in Methylechrysoidin *E. Nölling* u. *T. Stricker* 549 *a.*
- Methylphenylformarinsäure, Entst., *Eig. A. Patti* 555 *R.*
- Methylphenylhydrazin, Uebf. in Indolderiv. *J. Degen* 829 *R.*; Darst., *Eig. E. Fischer* 834 *R.*
- Methylphenylindol, (1, 2), Entst. aus Acetophenonphenylhydrazin. *Eig. ders.* 1565 *a.*; 829 *R.*; (Pr 1., 2) Entstehung aus Acetophenon durch Methylphenylhydrazin *J. Degen* 829 *R.*
- Methylphenylnitrosamin, Uebf. in *p*-Nitrosomethylanilin *O. Fischer* u. *E. Hepp* 2991 *b.*
- Methylphenyloxanthranol, Entst. aus Methyltriphenylmethan-*o*-carbonsäure, *Eig., Anal. W. Hemilian* 3065 *b.*
- Methylphenyltriazol, *Eig.* Platinsalz *J. Bladin* 2602 *b.*
- Methylphenyltriazolcarbonsäure, Entsteh. aus Methylphenyleyantriazol. Salze, Amid, Amidoxim *ders.* 2600 *b.*

- Methylpicolinsäurebetaïn, Entst. aus Picolinsäure, Eig., Platinsalz *A. Hantzsch* 37a.
- o*-Methyl-*p*-propylacetylbenzol, Entst. aus Cymol, Eig., Anal. *A. Claus* 232a.
- Methylpropylanilin, Entsteh. aus Methylanilin, Salz, Aethyljodidaddition *A. Claus* u. *H. Hirzel* 2785b.
- α -Methyl- β -propylanthrachinon, Entst. aus Cymoyl-*o*-benzoesäure *K. Elbs* 343 R.
- Methylpropylpinacolin, Entsteh. Eig. *F. Szymanski* 1532a.
- Methylpyridin- β -sulfosäurebetaïn, Entsteh. aus Pyridin- β -sulfosäure, Eig., Anal. *A. Hantzsch* 36a.
- Methylpyrrol, Isolirung aus Thieröl, Uebf. in Acetylhomopyrrol, Methylpyrrylmethylketon, Uebf. in Carbo-pyrrylglyoxylsäure *S. Ciamician* u. *P. Silber* 1408a; Uebf. in Methylpyrrolalloxan *dies.* 1710a; Uebf. in Pyridin *M. Dennstedt* u. *J. Zimmermann* 2199b; Einw. von Phtalsäureanhydrid *dies.* 2200b.
- Methylpyrrolalloxan, Entst., Eig., Anal. *G. Ciamician* und *P. Silber* 1710a.
- Methylpyrrylmethylketon, Entsteh., Eig., Anal. *dies.* 1409a.
- Methylrhodaninsäure, Entst. aus α -Chlorpropionsäure deh. Rhodan ammonium, Eig., Anal. *J. Berlinerblau* 124a.
- Methyltetrahydrochinolinbromid, Entst. *H. Endemann* 26 R.
- Methylthialdin, Entst. aus Thioacetaldehyd oder Acetaldehyd, Eig., Anal., Ueberf. in Dimethylthialdin *W. Markwald* 2378b.
- Methylthiocarbaminäthyleyanamid, Entst., Schmp., Anal. *A. Wandlerlich* 451a.
- Methylthiocarbamincyanamid, Entst., Natriumverbdg. Uebf. in Methylthiobiuret *ders.* 450a.
- Methylthiocumarilsäure, Aether, Entst. aus Methylcumarilsäure, Eig., Anal. *A. Hantzsch* 2401b.
- Methylthioformalin, Entst. aus Formaldehyd deh. Methylamin, Eig., Anal., Jodmethylat, Chlormethylat, *A. Wohl* 2346b.
- Methylthioharnstoff, Ueberf. in Methylthiohydantoïn *R. Andreasch* 15 R.
- Methylthiohydantoïn, Entsteh., Eig., *i*-Nitrosoderivat *ders.* 15 R.
- Methylthiophensulfosäure, Entsteh. aus Acetomethylthiënion, Eig., Salze, Chlorid, Amid *F. Mullert* 1621a.
- Methyltoluchinoxalin, Entst. aus *m-p*-Tolylendiamin deh. Chloraceton Eig., Anal. *O. Hinsberg* 485a.
- Methyl-*p*-tolylhydrazin, Pyrotraubensäureverbdg., Uebf. in Methyl-*p*-tolylindolecarbonsäure *S. Hegel* 301 R.
- Methyl-*o*-tolylindol, Entst., Eig. *ders.* 301 R.
- Methyl-*p*-tolylindol, Entst., Eig. *ders.* 301 R.
- Methyl-*o*-tolylindolecarbonsäure, Entst., Eig. *ders.* 301 R.
- Methyl-*p*-tolylindolecarbonsäure, Entst., Eig. *ders.* 301 R.
- Methyltolyl-*ps*-isatin, Entst., Eig. *ders.* 302 R.
- Methyl- β -tolyl-*ps*-isatin, Entst., Eig. *ders.* 301 R.
- p*-Methyltriphenylmethan, Entst. aus Methyltriphenylmethancarbonsäure *W. Hemilian* 3066b.
- Methyltriphenylmethan-*o*-carbonsäure, Entst., Eig., Anal., Salze, Uebf. in Methylphenylanthranol, *p*-Methyltriphenylmethan *ders.* 3064b.
- Methyltriphenyloxymethan-*o*-carbonsäure, Entst. aus Diphenylmethylphthalid, Eigsch., Anal. *ders.* 3063b.
- Methyluracil, Uebf. in Brommethyluracil, Amidomethyluracil, Methyl-

- hydroxyxanthin, Trimethyluracil *R. Behrend* 102 *R.*; Ueberf. in Nitro-uracilcarbonsäure *A. Köhler* 826 *R.*
- Methylviolett, Uebf. in Trimethyldiamidobenzophenon, Tetramethyldiamidobenzophenon, *Zus. H. Wichelhaus* 108*a*; Entsteh. aus Dimethylanilin deh. Perchlormethylmercaptan *B. Rathke* 397 *a*.
- α -Methylzimtaldehyd, Entsteh. aus Benzaldehyd durch Propionaldehyd, *Eig., Anal, Uebf. in α -Phenyl- β -methylehinolin W. von Miller u. F. Kinkelin* 525 *a*.
- Miesmuschel, Giftwirkung *E. Salkowski* 584 *R.*; Localisation d. Giftes *M. Wolff* 585 *R.*; basische Producte *L. Brieger* 585 *R.*; Verlust d. Giftigkeit *R. Virchow* 586 *R.*; Verbreitung *M. Wolff* 587 *R.*
- Mikroorganismen, biologisch chem. *Eig. A. Pochl* 1159 *a*; Entfernung aus Wasser *P. Frankland* 69 *R.*; Vork. in lebenden Geweben gesunder Thiere *G. Hauser* 461 *R.*
- Milch, Prüfung einiger Methoden zur Bestimmung der verschiedenen Albuminoide und des Einflusses der Fütterung auf die relativen Mengen dieser Albuminoide *S. Parr* 107 *R.*; der Menschen, Fällung von Casein durch Magnesiumsulfat *J. Biedert* 115 *R.*; Fettbest. nach *Marchand de Fécamp, G. Caldwell u. S. Parr* 120 *R.*; Anwdg. von Essigsäure in der Analyse *W. Johnston* 185 *R.*; Eiweisskörper in der Kuh — *J. Schellen* 305 *R.*; Eiweisskörper der — der Frauen und der Kuh *A. Dogiel* 403 *R.*; Häutchenbildung beim Erhitzen *P. Sembritzki* 572 *R.*
- Milchsäure, Salze *H. Meyer* 2454 *b*; Zerfall durch Hitze *Hauriot* 12 *R.*; Vorkommen i. Mageninhalt *C. Ewald* 451 *R.*
- Milchzucker, Zers. deh. Schwefelsäure und Salzsäure *M. Conrad* und *M. Guthzeit* 2575 *b*; Vorkommen der Spaltungsprodukte, Galactose und Glucose in den Pflanzen *A. Müntz* 299 *R.*
- Milzbrandbacillen, *A. Dyrmont* 848 *R.*
- Mineralöl, Darst. von Ichthyolsulfosäure *R. Schröter* 375 *P.*
- Mittelsalze, Wirkung *G. Leubuscher* 845 *R.*
- Moleküle, Configuration organischer *A. Wunderlich* 592 *R.*
- Molybdänglanz, Vork. i. Norwegen und Anwendbarkeit *C. Weltz* 163 *R.*
- Morchel, giftig. Bestandtheil *R. Böhm u. E. Kütz* 412 *R.*
- Morphin, Uebf. in Oxydimorphin *K. Polstorff* 1760 *a*; Verh. *J. Donath* 489 *R.*; *O. Hesse* 702 *R.*; Wirkung auf Tauben *T. Brunton* und *J. Cash* 787 *R.*; Spaltung durch Essigsäureanhydrid *O. Fischer u. E. v. Gerichten* 792 *a*; Verh. gegen Kaliumchromat *F. Ditzler* 853 *R.*; Best. im Opium *V. Venturini* 881 *R.*
- ps-Morphin, Entsteh. aus Morphin *O. Hesse* 758 *R.*
- Morphium, Schicksal im Organismus *J. Donath* 793 *R.*
- Morphothebain, Methyljodid, Aethyljodid, Benzylchlorid *W. Howard u. W. Roser* 1598 *a*.
- Mosandrin, *Zus. Lecoq de Boisboudran* 234 *R.*
- Mucin, Eigensch., *Zus. O. Hammersten* 405 *R.*; 496 *R.*
- Mucinogen, Darst., *Eig., Zus. ders.* 405 *R.*
- Muscarine, Wirkung der künstlich. *R. Boehm* 37 *R.*
- Muskel, Umsatz der Wärme bei Contraction in mechanische Arbeit *M. Blix* 115 *R.*; Einfl. der Temperatur auf Respiration d. ruhenden *M. Rubner* 145 *R.*; quergestreifter des Frosches, Wirkungen von Rubidiumchlorid, Cäsiumchlorid *E. Harnack u. E. Dietrich* 171 *R.*; Geschwulst aus quergestreiften Muskelfasern mit

- ungewöhnlich. Gehalte an Glycogen *F. Marchand* 175 R.; quergestreifter, Grundwirkung der Gifte *A. Kunkel* 359 R.
- Myristinsäure, Uebf. in Myristin-tridecylharnstoff, Tridecylamin *A. Lutz* 1433a; Oxydation *H. Noerdlinger* 1893b.
- N.**
- Nährstoffe, Resorption und Assimilation *F. Hofmeister* 36 R.; Kraftvorräthe *P. Danilewsky* 264 R.; Vertretung im thierischen Stoffwechsel nach ihren Verbrennungswärmen *M. Rubner* 455 R.; Resorption und Assimilation *F. Hofmeister* 580 R.
- Nagyagit von Nagyag Zus. *L. Sipucz* 97a.
- Naphta, Werthbestand der rohen *G. Davis* 43 R.
- Naphtalidinsulfosäure, Entsteh. aus α -Naphylamin, Eig., Salze *O. Witt* 578a.
- Naphtalin, Reinigung durch Seifen *G. Link* 275 P.; Ueberf. in Bromnaphtalin *L. Roux* 441 R.; Erstarrungserniedrigung b. Vorhandensein von gelösten Stoffen *F. Raoult* 477 R.
- o*-Naphtalindioxim- α -Aethyläther, Entsteh. aus α -Nitroso- β -naphtol- α -äthyläther, Eig., Anal. *M. Ilinski* 341a.
- o*-Naphtalin- α -oxim- β -imid, Entsteh. aus α -Nitroso- β -naphtol, Eig., Anal., Salze, Verh. *ders.* 343a; Uebf. in Dinitrosonaphtalin *ders.* 349a.
- Naphtalinroth, Zus. *P. Julius* 1365a.
- Naphtalintetracarbonsäure, Entsteh. aus Pyrensäure *E. Bamberger* und *M. Philip* 1948b; Dianhydrid, Diimid, Const. *ders.* 3037b.
- Naphtanthracon, Entsteh. aus Naphtanthrachinon, Eig., Anal. *K. Ells* 2211b.
- Naphtanthrachinon, Entsteh. aus Naphtoyl-*o*-benzoësäure, Eig., Anal. *ders.* 2209b.
- Naphtase, Ident. m. α - β -Naphtazin *O. Witt* 2794b.
- Naphtazin, Entsteh. aus *o*-Naphtyldiamin deh. β -Naphtochinon, Eig., Anal., Ident. mit Naphtase *O. Witt* 2744b.
- α -Naphtilbenzenylmalonsäure, Ester, Entsteh. aus Benzoyl- α -naphtylaminimidchlorid *F. Just* 987a.
- β -Naphtilbenzenylmalonsäure, Ester, Entsteh. aus Benzoyl- β -naphtylaminimidchlorid, Eig., Analyse *ders.* 986a.
- β -Naphtilbenzoïn, Entsteh., Eig. *K. Voigt* 596 R.
- β -Naphtindol, Entsteh., Eig. *R. Schlieper* 831 R.
- β -Naphtindolcarbonsäure, Entsteh. Eig. *ders.* 831 R.
- β -Naphtindol- β -carbonsäure, Entsteh. Eig. *ders.* 831 R.
- Naphtionsäure, Entsteh. aus α -Naphtylamin, Eig., Salze *O. Witt* 55a; 578a; Const., Uebf. in α -, β -Naphtyldiaminsulfosäure *ders.* 1719a; Ueberführung in Eurhodolderiv. *ders.* 2791b.
- β -Naphtoacridin, Entsteh. aus β -Naphtylamin durch Methylal und Aceton, Eig. *J. Reed* 600 R.
- β -Naphtochinondioxim, Silbersalz Methyläther, Uebf. in Naphtylondiamin, Oxydation *R. Koroff* 176a.
- β -Naphtochinon-*o*-tolylhydrazid, Entsteh., Eig., Dibromid *Th. Zincke* u. *F. Rathgen* 2492b.
- β -Naphtochinon-*p*-tolylhydrazid, Entsteh., Eig., Anal., Dibromid *ders.* 2491b.
- Naphtol, Reagenz auf freies Chlor und Brom *H. Hager* 178 R.
- α -Naphtol, Uebf. in Methyl- α -naphtofurfurancarbonsäure *A. Hantzsch* u. *G. Pfeiffer* 1303a; Verh. im Organismus *M. Lesnik* u. *M. Nencki* 1554a; Uebf. in Aethylidendinaphtol deh. Aldehyd *A. Claus* u. *E. Trainor* 3010b; Uebf. in Naphtolsulfid *Dahl*

- & Co. 639 P.; Einw. von Aethylaldehyd *L. Claisen* 3317b.
- β -Naphthol, Uebf. in Methyl- α -naphthofurfurancarbonsäure *A. Hantzsch* u. *G. Pfeiffer* 1304a; Verh. im Organismus *M. Lesnik* u. *M. Nencki* 1534a; Verh. des Aethyläthers b. Erhitzen *E. Bamberger* 1819a; Entst. aus Dinaphtylamin *C. Ris* 2016b; Ueberf. in Dinaphtylacetaldehyd. Aldehyd *A. Claus* u. *E. Trainer* 3011b; *L. Claisen* 3316b; von Benzaldehyd *ders.* 3317b; Uebf. in Naphtholsulfid *Dahl & Co.* 639 P.; Uebf. in β -Naphthol- p -disulfosäure *Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüning* 802 P.
- Naphtolacton, Entst. Eig., Anal., Uebf. in Bromnaphtolacton *A. Ekstrand* 1139a.
- β -Naphtholazo- m -xyloisulfosäure Entst., Eig., Salz *E. Nötting* u. *O. Kohn* 139a.
- α -Naphtholdisulfosäure, Trennung von Naphtholtrisulfosäure, Chlorid, Uebf. in Trichlornaphthalin *A. Claus* u. *P. Mielcke* 1182a.
- β -Naphtholdisulfosäure, Entst. u. β -Naphthylamindisulfosäure *Frankfurter Anilinfarbentabrik Gans & Co.* 277 P.; Trennung der isomeren *Leipziger Anilinfabrik Beyer & Keigel* 75 P.
- β -Naphthol- β -disulfosäure, Uebf. in Dichlornaphthol, Trichlornaphthalin *A. Claus* u. *O. Schmidt* 3174b.
- β -Naphthol- p -disulfosäure, Darst., Salze *Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning* 802 P.
- α -Naphtholglycuronsäure, Isolierung aus Hundeharn, Eig., Anal. *M. Lesnik* u. *M. Nencki* 1537a.
- β -Naphtholglycuronsäure, Isolierung aus Hundeharn, Eig., Anal. *ders.* 1536a.
- α -Naphtholsulfid, Entsteh., Eig., Uebf. in Farbstoffe *Dahl & Co.* 639 P.
- β -Naphtholsulfid, Entsteh., Eig., Uebf. in Farbstoffe *ders.* 639 P.
- β -Naphthol- α -sulfosäure, Darst., *A. Leonhardt* u. *R. Schulz* 75 P.
- α -Naphtholtrisulfosäure, Trennung von α -Naphtholdisulfosäure, Chlorid *A. Claus* u. *P. Mielcke* 1182a.
- Naphlostyryl, *A. Ekstrand* 1131a.
- α -Naphthylamido- α -cyanpropionsäure, Aether, Entst., Eig., Anal. *G. Gerson* 2967b.
- α - β -Naphthylamido- α -cyanpropionsäure, Aether, Entst., Eig., Anal. *ders.* 2968b.
- β -Naphthylamidocyanurchlorid, Entsteh. aus Cyancurchlorid, Eig., Anal. *H. Fries* 2056b.
- α -Naphthylamido- i -succinaminsäure, Aether, Entst., Eig., Anal. *ders.* 2968b.
- α -Naphthylamin, Uebf. in α -Jodnaphthalin *E. Nötting* 135a; Uebf. in Naphtionsäure *O. Witt* 55a; in Naphthalidinsulfosäure *ders.* 578a; Pikrat *A. Smolka* 144 R.; Ueberf. in α -Naphthylhydrazin *E. Fischer* 303 R.
- β -Naphthylamin, Entst. aus β -Dinaphtylamin *C. Ris* 2016b; Uebf. in Dimethylnaphtochinolin *H. Reed* 26 R.; Uebf. in β -Naphthylhydrazin *E. Fischer* 304 R.; Uebf. in β -Naphtoacridin *J. Reed* 600 R.
- β -Naphthylamindisulfosäure, Darst., Eig., Uebf. in β -Naphtholdisulfosäure *Frankfurter Anilinfarbentabrik Gans & Co.* 277 P.
- Naphthylaminphtalein, s. u. *A. Piatti* 250 R.
- α -Naphthylaminsulfosäure, Entst. aus α -Naphthylamin, Eig., Salze *O. Witt* 55a.
- β -Naphthylaminsulfosäure, Entst. aus Naphthylamin, Eig., Anal., Salze, Diazoverbdg., Chlorid *J. Forstling* 1715a.
- Naphthylenäthethylamidin, Entst. aus o -Nitro- α -acetonaphthalid, Eig., Anal., Salze *E. Lellmann* u. *A. Remy* 799a.

- Naphtylendiamin, Entsteh. aus β -Naphtochinondioxim *R. Koreff* 178 a. Entst. aus *o*-Nitro- α -naphtylamin *E. Lellmann* u. *A. Remy* 803 a.
- o*-Naphtylendiamin, Uebf. in Naphtazin dch. β -Naphtochinon *O. Witt* 2795 b.
- α - α -Naphtylendiamin, Diacetyl-deriv., Uebf. in Nitrodiacet- α -naphtylendiamin *S. Kleemann* 334 a.
- α, β -Naphtylendiaminsulfosäure, Entst. aus Congoroth, Uebf. in Chinoxalin *O. Witt* 1719 a; Ueberf. in Eurhodolderiv. *ders.* 2791 b.
- Naphtylentoluchinoxalin, Entsteh. aus *o*-Toluyldiamin dch. β -Naphtol, Eig., Anal. *ders.* 917 a.
- α -Naphtylglyoxylsäure, Entsteh. aus Naphtylmethylketon, Eig., Salze *A. Claus* u. *P. Feist* 3181 b.
- α -Naphtylhydrazin, Entst., Eig., Einw. von Pyrotraubensäure, Aceton *E. Fischer* 303 R.
- β -Naphtylhydrazin, Einw. auf Aceton *ders.* 1569 a; Entst., Eig. *ders.* 304 R.; Uebf. in Indolderivate *A. Schlieper* 831 R.
- β -Naphtylhydrazinpyrotraubensäure, Entst., Eig., Aether *ders.* 831 R.
- β -Naphtylmelamin, Entsteh. aus Cyanurechlorid dch. β -Naphtylamin, Eig., Anal. *H. Fries* 2057 b.
- Naphtylmethylketon, Entst., Eig., Anal., Oxim, Phenylhydrazid, Uebf. in Bromnaphtylmethylketon *O. Pampel* u. *G. Schmidt* 2398 b; *A. Claus* u. *P. Feist* 3180 b; Entst., Eig., Anal., Oxim, Phenylhydrazid, Ueberf. in Naphtylglyoxylsäure *A. Claus* u. *P. Feist* 3180 b.
- α -Naphtylphenylketon, Darst., Ueberf. in β -Naphtaliumsulfosäure, Brom- α -naphtylphenylketon, β -Pinnakolin, Dinaphtylphenylcarbinol *K. Elbs* u. *G. Steinicke* 1965 b; Entsteh., Uebf. in β -Bromnaphtylphenylketon, *o*-Benzoylphtalsäure *Rospadowski* 304 R.
- β -Naphtylphenylketon, Entsteh. *ders.* 304 R.
- α -Naphtylphtalimid, Entst., Const. *A. Piatti* 250 R.
- Naphtyltoluchinoxalin, Entst. aus Eurhodin *O. Witt* 445 a.
- Natriumammoniumracemat, Umwandlungstemperatur bei Bildung *J. van't Hoff* u. *C. van Decenter* 2148 b.
- Natriumcarbonat, Reinigung der Rohsodalauge *T. Owen* 420 P.; Reinigung von Schwefelnatrium dch. Electrolyse *H. Deacon* u. *F. Hurter* 470 P.; Entst. aus Natriumsulfat *A. Kayser*, *A. Young* u. *H. Williams* 632 P.; Darst. der Ammoniak soda *H. Schreib* 720 P.; Ammoniak soda-process, Verbesserungen *T. Schlösing* 885 P.; *H. Gaskell* 886 P.; *C. Wigg* 886 P.; Behandlung der Rückstände nach Le Blanc *F. Newall* 886 P.
- Natriumchlorid, Apparat mit abwechselnd hin und her bewegten Schaufeln zur Herst. v. feinem Salz *A. Comond* 322 R.
- Natriumchromat, Darst. *J. Hood* 857 P.
- Natriumdicarbonat, Darst. aus Natriumchlorid dch. Ammoniumdicarbonat *T. Schlösing* 885 P.
- Natriumdichromat, Darst. *W. Higgin* 468 P.; Eig. *A. Stanley* 812 R.; Darst. *J. Hood* 857 P.
- Natriumhydroxyd, Formen von geschmolzenem *A. Pechiney* 189 P.; Reinigung von Schwefelnatrium dch. Electrolyse *H. Deacon* u. *F. Hurter* 470 P.
- Natriumnitrat, Gehalt des Salpeters an chloresäurem Salz *H. Beckurts* 466 R.; Einw. auf unterphosphorigsaures Natrium *A. Cavazzi* 816 R.
- Natriumselenid, Darst. in Stickstoffatmosphäre *C. Fabre* 230 R.; Lösungswärme *ders.* 330 R.
- Natriumsulfat, Verh. zu Magnesiumsulfat *J. van't Hoff* u. *C. van De-*

- venter* 2144*b*; Darst. aus Gips *A. Vogt* u. *A. Figge* 189*P*; Uebf. in Natriumcarbonat *A. Kayser*, *A. Young* u. *H. Williams* 632*P*.
 Natron dampfkessel, Schutz der kupfernen Kessel deh. Eisen gegen Lauge *M. Honigmann* 632*P*.
 Nebennierenchromogene Deriv., *C. Krukenberg* 500*R*.
 Nekrolog auf *W. La Coste* *A. W. Hofmann* 1*a*; auf *E. Linnemann* *ders.* 1149*a*; auf *J. Stöckhardt* *C. Scheibler* 1471*a*; auf *C. Bulk* *C. Liebermann* 2099*b*; auf *F. Filippuzzi* *A. W. Hofmann* 2941*b*; auf *M. Websky* *ders.* 3077*b*; auf *O. A. Ziurek* *A. Tschirch* 893*R*; auf *W. La Coste* *A. Michaelis* 903*R*.
 Nektararten, Zus. *A. von Planta* 768*R*.
 Nerven, Unters. der Nervensubstanz *J. Chevalier* 557*R*.
 Nervensystem, Einfluss auf die Wärmebildung *C. Richet* 509*R*; — u. Wärmeproduction *L. Frédéricq* 575*R*.
 Netzhautstäbchen *H. Dreser* 576*R*.
 Nickel, Verh. der Salze zu Kaliumthiocarbonat *T. Rosenblatt* 178*R*; Atomgewicht *C. Zimmermann* 385*R*; Trennung von Kobalt *W. Hutchings* 851*R*; Darst. mittelst Elektrolyse *H. u. W. Wiggin* u. *A. Johnstone* 885*P*.
 Nickelarseniat, Entstehungsbedingungen, Molekularconstruction *Coleriano* 283*R*.
 Nickelerz, aus Orawitza Dobsina, Zus. *L. Sipöcz* 100*a*.
 Nickelfluorür, Doppelsalze *R. Wagner* 896*a*.
 Nickelstahl, Darst. *Société anonyme le ferro-nickel* 858*P*.
 Nickelsulfat, basisches Salz *Athanasesco* 661*R*.
 Nicotinsäure, Methylammoniumjodid, Uebf. in Methylnicotinsäure-betaïn *A. Hantzsch* 31*a*.
 Nicotin, Uebf. in Dipiperidyl *A. Liebrecht* 2590*b*; Einw. von Jodmethyl *W. Roser* 706*R*; Uebf. in Dichlornicotinsäure *E. Seyfferth* 707*R*.
 Nitrile, Flüchtigkeit sauerstoffhaltiger *L. Henry* 294*R*.
o-Nitroacetanilid, Verh. gegen Alkali *S. Kleemann* 336*a*.
m-Nitroacetanilid, Verh. geg. Alkali *ders.* 337*a*.
p-Nitroacetanilid, Verh. gegen Alkali *ders.* 337*a*.
m-Nitroacetmesidin, Verh. gegen Alkali *S. Kleemann* 337*a*.
o-Nitro- α -acetnaphtalid, Entst. aus α -Acetnaphtalid, Eig., Analyse, Ueberf. in Naphtyläthonylamidin *E. Lellmann* und *A. Remy* 798*a*.
o-Nitro- β -acetnaphtalid, Verh. geg. Alkali *S. Kleemann* 337*a*.
m-Nitro-*p*-acetyluidin, Verh. geg. Alkali *ders.* 336*a*.
m-Nitroacet-*m*-xyloidin, Verh. geg. Alkali *ders.* 337*a*.
 Nitroäthan, Einw. von Natriumcarbonat *N. Ssokolow* 540*R*; Const. *P. Alexejeff* 874*R*.
 Nitroäthyltoluylendiamin, Entst. aus *m*-Nitroacetyluid *S. Niementowski* 723*a*.
 Nitroäthindiphtalid, Entst., Eig., Anal. *S. Gabriel* 838*a*.
p-Nitroäthylanilin, Entsteh. aus *p*-Nitranilin *W. Schweitzer* 149*a*; Nitrosoderiv. *R. Meldola* u. *F. Streetfield* 603*R*.
 Nitro-*o*-äthyltoluol, Entsteh. aus Äthyltoluol, Anal. *A. Claus* und *E. Pieszeck* 3090*b*.
 Nitro-*p*-aldehydzimmtsäure, Entsteh., Eig., Salze *W. Loew* 213*R*.
o-Nitroamido-*p*-methoxybenzol, Entst. aus Nitrodimethylhydrochinon, Eigensch., Salze, Ueberführung in *p*-Methoxy-*o*-phenylondiamin *A. Scheidel* 518*P*.
 Nitroamido- α -naphtoësäure, Entst. aus Dinitro- α -naphtoësäure, Eig., Anal. *A. Ekstrand* 1985*b*.

- o*-Nitro-*p*-amidotoluol, Uebf. in Acetverbindung, *p*-Amidotoluol-*o*-azodimethylanilin *O. Wallach* 696 R.
- o*-Nitrilanilin, Uebf. in *o*-Nitrophenylglycin *J. Plüchl* 7a; Entsteh. aus *o*-Nitrophenol *V. Merz* und *C. Ris* 1749a.
- m*-Nitrilanilin, Uebf. in Aethyl-*m*-nitrilanilin, Methyl-*m*-nitrilanilin, Diäthyl-nitrilanilin *E. Nötting* und *T. Stricker* 546a; Bromhydrat, Uebf. i. *m*-Nitrodimethylanilin *W. Staedel* u. *H. Bauer* 1940b; Entst. aus *m*-Dinitrobenzol durch Zinnchlorür *R. Anschütz* und *F. Heusler* 2161b; Uebf. in Dinitrodiazoamidobenzol, Dinitroäthyl-diazoamidobenzol *R. Meldola* u. *F. Streatfield* 3239b; Einw. auf *m*-Phenylendiamin *A. Leonhardt & Co.* 803 P.;
- p*-Nitrilanilin, Uebf. in *p*-Nitroäthylanilin *W. Schweitzer* 149a; Entsteh. aus *p*-Nitrophenol *V. Merz* u. *C. Ris* 1753a; Ueberf. in *ps*-Phenanthrolin *E. Bornemann* 2377b; Einw. der Diazoverbindung auf Aethyl-*p*-nitrilanilin, Aethyl-*m*-nitrilanilin *R. Meldola* u. *F. Streatfield* 3247b; Ueberf. in *p*-Dinitrodiazoamidobenzol *dieselben* 603 R.; Einw. der Diazoverbdg. auf β -Naphthylaminsulfosäure *Farbfabrik vorm. Brönnner* 638 P.
- Nitransäure, Constitut. *R. Nietzki* 2727b; Entsteh. aus Dioxychinon-terephthalsäureäther *K. Loewy* 2386b; Const. *A. Hantzsch* 2398b.
- Nitroanisol, Darst. *C. Willgerodt* u. *M. Ferko* 139 R.
- o*-Nitroazobenzol, Eig., Uebf. in Amidoazobenzol *J. Janovsky* und *L. Erb* 2157b; Entst. aus Azobenzol, Eig., Uebf. in *o*-*p*-Dinitroazobenzol *J. Janovsky* 440 R.
- p*-Nitroazobenzol, Uebf. in Trinitroazobenzol *ders.* 440 R.
- o*-Nitrobenzaldehyd, Entst. aus *o*-Nitrotoluol *V. v. Richter* 1061a.
- m*-Nitrobenzaldehyd, Ueberf. in *m*-Nitro- α -methylzimmtaldehyd *W. v. Miller* u. *F. Kinkelin* 530a; Condens. mit Benzol u. Toluol *O. Tschacher* 2463b; Einwirk. auf alkylierte Anilino *Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer & Co.* 803 P.
- p*-Nitrobenzaldehyd, Uebf. i. Tetramethyldiamidodiphenyl-*p*-nitrophenylmethan *A. Kaeswurm* 746a; Entsteh. aus *p*-Nitrotoluol durch Chromylechlorid *V. v. Richter* 1060a; Einwirkung auf Hippursäure *J. Plüchl* 3168b.
- Nitrobenzalphtalid, Ueberf. in Phenyl-dibromnitromethan, Einw. v. Jod *S. Gabriel* u. *M. Koppe* 1145a.
- o*-Nitrobenzhydrazon, Entst. aus *o*-Nitrobenzaldehyd durch Hydrazobenzol, Eig. *H. Cornelius* u. *B. Homolka* 2240b.
- Nitrobenzodiäthylamid, Entsteh. Eig. *P. van Romburgh* 347 R.
- Nitrobenzodimethylamid, Entst., Eig. *ders.* 347 R.
- Nitrobenzol, Einw. des Lichts auf alkoholische Lösung *G. Ciamician* u. *P. Silber* 2899b; Bromirung durch Eisenbromid oder Eisenchlorid und Brom *A. Scheufelen* 95 R.
- m*-Nitrobenzolazo-*m*-chlor-dimethylanilin, Entsteh. aus *m*-Chlor-methylanilin dch. *m*-Nitrilanilin, Eig., Analyse *W. Staedel* und *H. Bauer* 1956b.
- m*-Nitrobenzolazodimethylamidobenzol, Entsteh. aus Dimethylanilin durch Anilin s. a. *R. Meldola* 2684b.
- Nitrobenzol-*m*-diazopiperidin, Entst., Eig., *O. Wallach* 752 R.
- Nitrobenzomethylamid, Entsteh., Eig. *P. van Romburgh* 347 R.
- p*-Nitrobenzoylsulfimid, Entsteh. aus *p*-Nitro-*o*-toluolsulfimid, Eig., Ueberf. in Amidobenzoylsulfimid *W. Nages* 689 R.
- p*-Nitrobenzylamin, Uebf. i. *p*-Amidobenzylamin *H. Amsel* und *A. W. Hofmann* 1284a.

- o*-Nitrobenzylanilin, Entsteh. aus *o*-Nitrobenzylchlorid, Eig., Analyse, Salze, Benzoylderiv., Uebf. in Phenylbenzylbenzoylamidin *E. Lellmann* u. *C. Stichel* 1605a.
- o*-Nitrobenzylchlorid, Ueberf. in Trinitrotribenzylamin, *o*-Nitrobenzylanilin, *o*-Dinitrodibenzylanilin, *o*-Nitrobenzyl-*p*-toluidin, Benzylenimid *dies.* 1605a; Uebf. in Nitrobenzylcyanid, *o*-Dinitrocyandibenzyl *E. Bamberger* 2635b; Uebf. in *o*-Dinitrostilben *K. Elbs* 687 R.
- p*-Nitrobenzylchlorid, Ueberf. in *p*-Toluidin *C. Rudolph* 73 P.
- o*-Nitrobenzylcyanid, Entst. aus *o*-Nitrobenzylchlorid *E. Bamberger* 2635b.
- m*-Nitrobenzylidendimethyldisulfon, Entst. aus Dithio-*m*-nitrobenzaldehydessigsäure, Eig. *J. Bongartz* 1935b.
- p*-Nitrobenzylidendimethyldisulfon, Entst. Eig. *ders.* 1935b.
- Nitr-*o*-benzylphenolsulfosäure, Entst. Eig. *E. Rennie* 439 R.
- o*-Nitrobenzyl-*p*-toluidin, Entst. aus *o*-Nitrobenzylchlorid, Eig., Anal., Acetylderiv., Uebf. in *p*-Tolylbenzyläthenylamidin *F. Lellmann* und *C. Stichel* 1609a.
- Nitrobrom-*o*-benzylphenol, Entsteh., Eig. *E. Rennie* 439 R.
- Nitrobrom-*ps*-cumol, (1, 3, 4, 6 Brom), Entsteh. aus Brom-*ps*-cumol *W. Kelbe* und *K. Pathe* 1548a.
- Nitrobromisatin, Entsteh., Eig. *R. Dorsch* 66 R.
- Nitrobrucin, Entst. aus Jodmethylbrucin, Eig., Anal., Uebf. in Amidobrucin *A. Hanssen* 520a.
- Nitro-*m-i*-butylbenzoësäure, Entsteh. aus *m-i*-Butylbenzoësäure, Eig., Anal., Silbersalz, Methyläther *W. Kelbe* und *G. Pfeiffer* 1727a.
- Nitro-*p-i*-butylbenzoësäure, Entsteh. aus *p-i*-Butylbenzoësäure, Eig., Anal., Methyläther *dies.* 1726a.
- Nitrocampher, Entst. aus Chlornitrocampher, Eig., *P. Cazeneuve* 699 R.
- p*-Nitrocarbanilsäure, Aether, Entsteh., Eig., Uebf. in Amidocarbanilsäure *R. Behrend* 395 R.
- Nitrocellulose, Darstell. aus Palmkerncellulose *Deutsche Sprengstoff-Aktiengesellsch.* 636 P.
- o*-Nitrochinolin, Entsteh. aus Chinolin-*o*-sulfosäure *A. Claus* und *P. Küttner* 2886b.
- p*-Nitro-*p*-chlorazobenzol, Entst. aus Chlorazobenzol, Eig., Analyse *E. Mentha* u. *K. Heumann* 2970b.
- o*-Nitro-*p*-chlortoluol, Entst. aus reinem Chlortoluol, Eig. *H. Goldschmidt* u. *M. Hönig* 2439b.
- o*-Nitrocumylacrylsäure, Entsteh. aus Cumylacrylsäure, Anal., Dibromid, Ueberf. in Di-*i*-propylindigo, *o*-Amidocumylacrylsäure *O. Widman* 260a; Uebf. in *o*-Nitrocuminsäure, *o*-Nitro-*p*-oxypropylbenzoësäure *ders.* 269a.
- m*-Nitrocumylacrylsäure, Entsteh. a. *m*-Nitrocuminol, Eig., Anal., Salze, Aether, Ueberf. in *m*-Amidocumylacrylsäure, Dibromid *ders.* 413a.
- m*-Nitrocuminol, Uebf. in *m*-Nitrocumylacrylsäure *ders.* 413a.
- o*-Nitrocuminsäure, Entsteh. aus *o*-Nitrocumylacrylsäure, Eig., Analyse, Ueberf. in Amidocuminsäure *ders.* 269a.
- Nitrocumol, Entsteh. aus Cumol *W. Posspechow* 170 R.
- Nitro-*m-i*-cymenol, Methyläther, Entst. Eig. *J. Jesurun* 1413a.
- Nitrocymol, s. a. *O. Widman* und *J. Bladin* 584a.
- o*-Nitrodesoxybenzoïn, Entsteh., Ueberf. in *α*-Phenylindol *A. Pictet* 1064a.
- Nitrodiaacetyl-*α-α*-naphtylendiamin, Entst., Eig., Anal., Verh. geg. Alkali *ders.* 335a.

- p*-Nitrodiacetyl- α -naphthalid, Entst., Eig., Anal. *E. Lellmann* und *A. Remy* 806a.
- Nitrodiacetyl-*p*-phenylendiamin, Verh. geg. Alkali *S. Kleemann* 339a.
- m*-Nitrodiäthylanilin, Entst. aus Diäthylanilin, Ueberf. in Diäthyl-*m*-phenylendiamin *A. Groll* 199a.
- m*-Nitrodimethylanilin, Entsteh. aus Dimethylanilin, Ueberf. in Dimethyl-*m*-phenylendiamin *A. Groll* 198a; Entsteh. aus Dimethylanilin *E. Nötling* 545a; Entst. aus *m*-Nitranilin, Brommethylat, Krystfr. *W. Staedel* u. *H. Bauer* 1940b.
- o*-Nitrodimethylhydrochinon, Uebf. in Nitroamidomethoxybenzol *A. Scheidel* 518 P.
- Nitro- α - α -dinaphtyl, Entst. aus Dinaphtyl, Eig., Anal. *P. Julius* 2550b.
- Nitrodiphtalyl, Entst. aus Nitrophtalid durch Phtalsäure, Eig. *C. Graebe* u. *P. Guye* 695 R.
- Nitrohemipinsäure, Salze, Anhydrid, Ueberf. in Amidohemipinsäure *H. Grüne* 2304b; Entst. aus Nitroopiansäure *C. Liebermann* 2285b.
- Nitrohexadecylbenzol, Entsteh., Eig. *F. Kraft* 2984b.
- o*-Nitromekoninessigsäure, Entsteh., Eig., Anal., Salze, Äthyläther, Ueberf. in Dimethoxyhydrocarbostyrillacton *C. Liebermann* u. *S. Kleemann* 2295b.
- Nitromesitylen, Uebf. in *p*-Nitromesitylensäure *W. Emerson* 837 R.
- p*-Nitromesitylensäure, Entsteh. aus Nitromesitylen *ders.* 837 R.
- Nitrometer, vermeintlicher Fehler beim Arbeiten *G. Lunge* 111a; 538 R.; Irrthum bei Untersuchung *T. Baylay* 669 R.; Abänderung für Analyse von Sprengstoffen *G. Lunge* 714 R.
- Nitromethan, Einwirk. auf Chlorhydrine *A. Pfungst* 596 R.
- Nitro- β -methyl- β -acetothiönon, Entst., Eig., Anal. *R. Demuth* 1861a.
- Nitromethylisatosäure, Entsteh., Eig., *Panaotovic* 66 R.
- m*-Nitro- α -methylzimmtaldehyd, Entst. aus *m*-Nitrobenzaldehyd, Eig., Anal., Uebf. in *m*-Nitro- α -phenyl- β -methylehinolin *W. v. Miller* u. *F. Kinkelin* 530a; Uebf. in *m*-Amidomethylzimmtaldehyd, Einw. von Zinn und Salzsäure *dies.* 1248a; 1520a.
- α -Nitronaphtalin, Bromirung dehydr. Eisenbromid *A. Scheufelen* 96 R.
- β -Nitronaphtalin, Entsteh. aus γ -Nitronaphtylamin *E. Lellmann* und *A. Remy* 236a.
- α -Nitronaphtalin- α -sulfosäure, Ueberf. in α -Oxyazonaphtalinsulfosäure *J. Alen* 214 R.
- γ -Nitronaphtalin- β -sulfosäure, Entst. aus Naphtalinsulfosäure, Eig., Salze, Chlorid, Amid, Ueberf. in Amidonaphtalinsulfosäure *P. Cleve* 2179b.
- Nitro- α -naphtoësäure, Schmp. 239°, Uebf. in Dinitro- α -naphtoësäure *A. Ekstrand* 1984b.
- α -Nitronaphtoësäure, Schmelzp. 215°, Uebf. in Tinitronaphtoësäure, Dichlornaphtostyryl, Reduction, Uebf. in Oxynaphtoësäure *ders.* 1132a.
- o*-Nitro- α -naphtylamin, Ident. m. γ -Nitronaphtylamin, Uebf. in Naphtylendiamin *E. Lellmann* u. *A. Remy* 802a.
- β -Nitronaphtylamin, s. a. *dies.* 799a.
- γ -Nitronaphtylamin, Ueberf. in β -Nitronaphtalin *dies.* 236a.
- Nitrooctadecylbenzol, Entsteh., Eig. *F. Kraft* 2986b.
- o*-Nitrooctylbenzol, Entsteh. aus Octylbenzol, Eig., Anal. *F. Arcus* 2722b.
- m*-Nitrooctylbenzol, Entsteh. aus Octylbenzol, Eigensch., Anal. *ders.* 2720b.

- p*-Nitroäthylbenzol, Entst. aus Äthylbenzol, Eig., Anal. *ders.* 2723*b*.
- Nitroopiänsäure, Uebf. in Dimethoxyanthranilcarbonsäure, Tetramethoxyindigcarbonsäure *C. Liebermann*. 351*a*; Uebf. in Nitrohemipiänsäure *ders.* 2285*b*.
- Nitroopiänsäurephenylhydrazin, Entst., Eig., Anal. *ders.* 764*a*.
- Nitroopiänylphenylhydrazid, Entst., Eig., Anal. 765*a*.
- o*-Nitro-*p*-oxypropylbenzoesäure, Entst. aus *o*-Nitrocumenylacrylsäure, Eig., Anal., Uebf. in *o*-Amidooxypropylbenzoesäure *ders.* 270*a*.
- Nitrophellandren, Entst., Eig. *L. Pesci* 875 *R*.
- Nitrophenetol, Darst., *C. Willgerodt* u. *M. Ferko* 139 *R*.
- o*-Nitrophenol, Uebf. in *o*-Nitranilin *V. Merz* und *C. Ris*; 1749*a*. Einw. von Salpeterschwefelsäure auf Benzoesäureäther *G. Neumann* 2018*b*.
- m*-Nitrophenol, Benzoesäureäther, *m*-Nitrobenzoesäureäther *ders.* 2979*b*.
- p*-Nitrophenol, Uebf. in *p*-Nitranilin *V. Merz* u. *C. Ris* 1753*a*; Benzoesäureäther, *m*-Nitrobenzoesäureäther, Uebf. in *o*-*p*-Dinitrophenolnitrobenzoesäureäther. Einw. von Salpeterschwefelsäure auf Benzoesäureäther *G. Neumann* 2019*b*; Uebf. in *o*-Chlor-*p*-nitrophenol, *o*-*o*-Dichlor-*p*-nitrophenol *A. Kollrepp* 691 *R*; Chlorirung, Uebf. in Chlorchinon *ders.* 692 *R*.
- o*-Nitrophenyläthylcarbonat, Entst., Eig., Uebf. in *o*-Amidophenyläthylcarbonat *G. Bender* 2268*b*.
- m*-Nitrophenyl ditolylmethan, Entst. aus *m*-Nitrobenzaldehyd dehyd. Toluol, Eig. *O. Tschacher* 2464*b*.
- p*-Nitrophenylglycerinsäure, Entst. aus *p*-Nitrophenylglycidsäure *A. Lipp* 2645*b*.
- o*-Nitrophenylglycidsäure, Eig., Uebf. in *o*-Nitrophenyl- β -chlormilchsäure, Nitrophenylbrommilchsäure *ders.* 2649*b*.
- p*-Nitrophenylglycidsäure, Entst. aus *p*-Nitrophenylchlormilchsäure, Eig., Uebf. in *p*-Nitrophenylglycerinsäure-*p*-Nitrophenyl- β -chlormilchsäure *ders.* 2644*b*.
- o*-Nitrophenylglycin, Entst. aus *o*-Nitranilin dehyd. Bromessigsäure, Eig., Anal., Uebf. in Oxydihydrochinoxalin *J. Plöchl* 7*a*.
- Nitrophenylhydrazin, Entst. aus Acetylphenylcitronazid *A. Michael* 1387*a*.
- m*-Nitro- α -phenyl- β -methylchinolin, Entst. aus *m*-Nitro- α -methylzimtaldehyd, Eig., Anal., Uebf. in *m*-Amido- α -phenyl- β -methylchinolin *W. v. Miller* u. *F. Kinkel* 531*a*.
- p*-Nitrophenyloxyacrylsäure, Const., Entst. aus *p*-Nitrophenylchlormilchsäure, Eig., Uebf. in *p*-Nitrophenylglycerinsäure, Const. *A. Lipp* 2644*b*.
- Nitroptalid, Uebf. in Nitrodiphtalyl dehyd. Phtalsäure *C. Graebe* u. *P. Guye* 695 *R*.
- o*-Nitro-*p*-propylbenzoesäure, Entst. aus *o*-Nitro-*p*-propylzimtsäure, Eig., Anal. *O. Widman* 276*a*.
- o*-Nitro-*p*-propylzimtsäure, Eig., Anal., Uebf. in *o*-Nitro-*p*-propylbenzoesäure, *o*-Amido-*p*-propylzimtsäure *ders.* 273*a*.
- Nitropyrylendimethylketon, Entst. aus Pyrylendimethylketon, Eig., Anal. *P. Jacobson* 1078*a*.
- α -Nitrosalicylsäure, Entst. aus Wintergrünöl, Eig. *S. Smith* u. *S. Kuerr* 548 *R*.
- β -Nitrosalicylsäure, Entst. aus Wintergrünöl, Eig. *ders.* 548 *R*.
- i*-Nitrosoacetessigsäure, Anilid *L. Knorr* 828 *R*.
- p*-Nitrosoäthylanilin, Entst. aus Äthylphenylnitrosamin, Eig. *O. Fischer* u. *S. Hepp* 2993*b*.

- p*-Nitrosoäthyl-*o*-toluidin, Entst. aus Äthyltoluidin, Eig., Anal. *dies.* 2994*b*.
- Nitrosoanilbenzoïn, Entst., Eig. *K. Voigt* 595 *R*.
- Nitrosodibenzylamin, Entst., Eig., Anal. *F. Walder* 3288*b*.
- Nitrosodimethylanilin, Uebf. in Dichlor-*p*-phenylendiamin, Dichlorchinondichlordimid, Dimethyl-*p*-phenylendiamin, Dimethyldi-*p*-chlor-*p*-phenylendiamin *R. Mühlau* 2010*b*.
- p*-Nitrosodiphenylamin, Entst. aus Diphenylnitrosamin, Eig., Anal. *O. Fischer* u. *S. Hepp* 2994*b*.
- Nitrosodipropylanilin, Entst. aus Dipropylanilin, Eig., Krystf. Cyanhydrin *A. Mandl* 397 *R*.
- p*-Nitrosomethylanilin, Entst. aus Methylphenylnitrosamin, Eig., Anal., Nitrosoderiv. *O. Fischer* u. *E. Hepp* 2991*b*.
- α -Nitroso- β -naphthol, Äthyläther, Entst., Eig., Anal., Uebf. in *o*-Naphthalindioximäthyläther, *o*-Naphthalin- α -oxim- β -imid *M. Hüski* 341*a*.
- Nitrosophenolunterchlorigsäureester, Entst., Eig., Anal. *R. Mühlau* 280*a*.
- Nitroso-*o*-*i*-propylphenol, Entst., Eig. *M. Fileti* 552 *R*.
- i*-Nitrosothioglycolsäure, Const., Reduction *R. Andreasch* 14 *R*.
- i*-Nitrosothiohydantoin, Const., *ders.* 14 *R*.
- Nitrosothymol, Uebf. in Bromnitrosothymol *G. Mazzara* u. *G. Discalzo* 824 *R*.
- Nitroso-*p*-xylorcin, Entst. *St. von Kostanecki* 2323*b*.
- Nitrostrychnin, Entst., Eig. *W. Loebisch* u. *P. Schoop* 29 *R*.
- Nitroterephthalaldehyd, Uebf. in Azoxyterephthalaldehydsäure *B. Homolka* u. *W. Löw* 1090*a*.; Entst., Eig., *ders.* 212 *R*.
- Nitroterephthalaldehydsäure, Entst., Eig. *ders.* 212 *R*.
- Nitroterephthalsäure, Dimethyläther, Uebf. in Amidoterephthalsäureäther *F. Ahrens* 1636*a*.
- Nitroterpentin, Entst., Eig. *L. Pesci* u. *C. Bettelli* 875 *R*.
- Nitro-*p*-tolilbenzoïn, Entst., Eig. *K. Voigt* 595 *R*.
- Nitrotoluol, Bromirung dch. Anw. von Eisenbromid *A. Scheufelen* 96 *R*.
- o*-Nitrotoluol, Uebf. in *o*-Nitrobenzaldehyd *V. v. Richter* 1061*a*.
- p*-Nitrotoluol, Uebf. in *p*-Nitrobenzaldehyd *ders.* 1060*a*.
- o*-Nitrotoluol-*p*-diazopiperidin, Entst., Eig. *O. Wallach* 752 *R*.
- p*-Nitrotoluol-*o*-diazopiperidin, Entst., Eig. *ders.* 752 *R*.
- p*-Nitro-*o*-toluolsulfamid, Uebf. in *p*-Nitrobenzoylsulfinid *W. Noyes* 689 *R*.
- p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure, Uebf. in *p*-Diamidostilben-*o*-disulfosäure *F. Bender* u. *G. Schultz* 3235*b*.
- o*-Nitrotolylglycin, Entst. a. Nitrotoluidin, Eig., Anal., Uebf. in Oxydihydrotoluehinoxain *J. Plüchl* 9*a*, *R. Leuckart* 174*a*.
- m*-Nitrotriphenylmethan, Entst. aus *m*-Nitrobenzaldehyd dch. Benzol, Eig. *O. Tschacher* 2464*b*.
- Nitrouracil, Entst., Eig. *A. Köhler* 827 *R*.
- Nitrouracilcarbonsäure, Entst., Eig., Salze, Äther, *ders.* 826 *R*.
- m*-Nitro-*p*-xylenol, Entst. aus *m*-Nitro-*p*-xylidin *St. von Kostanecki* 2320*b*.
- m*-Nitro-*p*-xylidin, Entst. a. Dinitroxylol, Uebf. in *m*-Nitro-*p*-xylenol *ders.* 2320*b*.
- p*-Nitro-*p*-xylidin, Entst. aus Dinitro-*p*-xylol, Trennung von *m*-Nitro-*p*-xylidin *ders.* 2319*b*.
- (2) Nitro-*m*-xylol-*p*-sulfosäure, Entst. a. *m*-Xylol-*p*-sulfosäure, Eig., Anal., Salze, Chlorid, Amid *A. Claus* u. *E. Schmidt* 1418*a*.
- (4) Nitro-*m*-xylol-*p*-sulfosäure,

- Entst. a. *m*-Xylol-*p*-sulfosäure, Eig., Anal., Salze, Chlorid, Amid *dies.* 1421 *a.*
- (6) Nitro-*m*-xylol-*p*-sulfosäure, Salze, Sulfamid (Schmp.) *dies.* 1419 *a.*
- o*-Nitrozimmthydrazoin, Entst., Eig. *H. Cornelius* u. *B. Homolka* 2240 *b.*
- Nitrylchlorid, *W. Collingwood* 433 *R.*
- Nomenklatur der ketonartigen Substanzen und der Benzolderivate *A. Baeyer* 160 *a.*
- Nonylalkohol, Entst. aus Nonylsäure, Eig., Anal., Uebf. in Dinonyl *F. Krafft* 2220 *b.*
- Normekoninessigsäure, Entst., Salze, Aethyläther *C. Liebermann* u. *S. Kleemann* 2294 *b.*
- Normethylamidoopiazid, Entst., Eig., Anal. *K. Elbel* 2310 *b.*
- Normethyl-*o*-anhydroamido-hemipinsäure, Entst. aus Normethylnitroopiansäure, Acetylderiv. *dies.* 2307 *b.*
- Normethylnitrohemipinimid, Entst., Eig., Anal. *dies.* 2311 *b.*
- Normethylnitrohemipinsäure, Entst., Eig., *dies.* 2311 *b.*
- Normethylnitroopianoximsäure, Entst., Eig., Anal. *dies.* 2310 *b.*
- Normethylnitroopianphenylhydrazid, Entst. aus Nitroopianphenylhydrazid *C. Liebermann* 2277 *b.*
- Normethylnitroopiansäure, Entst. aus Nitroopiansäure, Phenylhydrazid *K. Elbel* 2306 *b.*
- Normethylnitroopiazid, Entst., Eig., Anal. *dies.* 2309 *b.*
- Nuclein, im Dotter des Hühneries *A. Kossel* 316 *R.*
- O.**
- Oberflächenspannung von Flüssigkeiten *H. Röntgen* u. *J. Schneider* 730 *R.*
- Octadecylbenzol, Entst. aus Octadecyljodid, Eig., Anal., Ueberf. in Sulfosäure, Nitrooctadecylbenzol *F. Krafft* 2984 *b.*
- Octadecylphenol, Entst., Eig., *dies.* 2985 *b.*
- Octylacetothiënon, Entst., Eig., Anal. *E. v. Schweinitz* 646 *a.*
- Octylbenzol, Entst., Eig., Anal., Ueberf. in Octylbrombenzol, Octylbenzolsulfosäure *dies.* 640 *a.*; Ueberf. in Octylchlorbenzol, Octyljodbenzol, Nitrooctylbenzol *F. Ahrens* 2717 *b.*
- Octylbenzolsulfosäure, Entst., Eig., Salze *dies.* 642 *a.*
- Octylbrombenzol, Entst., Eig., Analyse *dies.* 642 *a.*; *F. Ahrens* 2717 *a.*
- Octyldiacetylthiënon, Entst., Eig., Anal., Uebf. in Octylthiophondicarbonsäure *E. v. Schweinitz* 646 *a.*
- Octyljodthiophen, Entst., Eig., Anal. *dies.* 645 *a.*; Entst. aus Jodthiophen, Eig., Anal., Uebf. in Octyljodthiophen, Octylacetothiophen, Octyldiacetothiënon, Methyloctylthiophen *dies.* 644 *a.*
- Octylthiophendicarbonsäure, Entst. aus Octyldiacetothiënon, Eig., Anal., Salze *dies.* 646 *a.*
- Octylurethan, Entst., Eig. *G. Arth* 338 *R.*
- Oelo, Reinigung dch. Alkali *A. le Myé* 275 *P.*; Oxydation *A. Livaché* 490 *R.*; ätherische, Unters. *N. Waerber* 556 *R.*; Prüfung der Bestimmungsmethoden *L. Archbutt* 588 *R.*; *A. Allen* 588 *R.*; Mineral, Behandlung mit Schweflige-säure *A. Faulbaum* 636 *P.*; Verwerthung der Abfallsäure *Chem. Fabriks-Act.-Ges.* 636 *P.*; ätherische, Gemisch von Perubalsam u. Sesamöl *A. Seibel* 642 *P.*; Gewinn. aus Korn *F. Greene* 802 *P.*; ätherische, spez. Brechungsvermögen, Dispersionsvermögen *J. Gladstone* 807 *R.*
- Oelsäure, Oxydation *H. Carotte* 297 *R.*
- Oenanthamidobenzoësäure, Entst., Eig. *H. Schiff* 295 *R.*
- Oenanthylamin, Entst. aus Oenantholphenylhydrazin *J. Tafel* 1928 *b.*

- Oenanthylphosphinsäure, Entst. Eig., *W. Fosseck* 238 R.
- Ofen mit Wärmewiedergewinnung dch. Circulation eines feuerbeständigen Materials *Solvay & Co.* 269 P.; zum Erhitzen fester Stoffe ohne Berührung mit den Verbrennungsgasen *A. Pechiney & Co.* 373 P.
- Oleinsäure, Uebf. in Azolainsäure, Dioxystearinsäure *A. Saytzev* 20 R.; Uebf. in Oxystearinsäure *A. Sabanejew* 239 R.; *M. u. A. Saytzev* 541 R.
- Opferment, Untersuchung *Terreil* 433 R.
- Opianoximsäureanhydrid, Entst. aus Opiansäure, Eig., Anal, Ueberführ. in Homipinimid *C. Liebermann* 2923 b.
- Opiansäure, Uebf. in Himipinimid, Anilidopiansäure *ders.* 2278 b.
- Opiansäureanhydrid, Anal. *ders.* 2286 b.
- Opianylessigsäure, Entst. aus Mekoninessigsäure, Salze *ders. u. S. Kleemann* 2292 b.
- Opianylphenylhydrazid, Entstehung, Eigsch., Anal. *C. Liebermann* 764 a.
- Orangen, Bestandtheile der Rinde bitterer *Tanret* 255 R.
- Orein, Entsteh. aus Acetondicarbonsäureäther *H. Cornelius* u. *H. v. Pechmann* 1446 a; Einw. v. Anilin *A. Zega* u. *K. Buch* 488 R.
- i*-Orein, Ident. mit Cresorein *E. Nötting* 136 a.
- β -Orein, Ident. mit *p*-Xylorein *St. v. Kostanecki* 2318 b.
- Organismus, Verhalt. von α - und β -Naphthol *M. Lesnik* u. *M. Nencki* 1534 a; thior., Bildung v. Euxanthinsäure aus Euxanthon *St. v. Kostanecki* 2918 b; Resorption und Assimilation der Nährstoffe *F. Hofmeister* 36 R.; der Thiere, Schicksal des Cysteins, Entst. der Schwefelsäure *E. Goldmann* 108 R.; des Menschen, Grösse des Eiweissumsatzes *E. Pflüger* und *K. Bohland* 217 R.; Verh. tertiärer Alkohole *H. Thierfelder* 311 R.; Verh. von Calomel gegen Natriumchlorid *R. Fleischer* 354 R.; *Fürbringer* 354 R.; Bildung von Nitraten bei Thier und Pflanze *T. Weyl* u. *Citron* 410 R.; Schicksal des Pepsins und Trypsins *H. Leo* 507 R.; Wirkung des Wismuth *B. Israel* 510 R.; *W. Steinfeld* 511 R.; Wirkung des Thallins *N. Tschistowitsch* 579 R.; Spaltung der Säureester der Fettreihe u. der aromat. Verbindungen *M. Nencki* 609 R.; Best. der absolut. Acidität, Erscheinungen betr. der Sättigung der Phosphorsäure *C. Blarez* 712 R.; Glycuronsäurepaarungen *E. Sundvik* 762 R.; Schicksal des Morphiums *J. Donath* 793 R.
- Ossein, Untersuch. *P. Schützenberger* 697 R.
- Oxal-*m*-amidobenzoësäure, Entsteh., Eig. *H. Schiff* 295 R.
- Oxal-*m*-benzamsäure, Entst., Eig. *ders.* 253 R.
- Oxaldibenzamidosäure, Entsteh., Eig. *ders.* 253 R.; 294 R.
- Oxaldibenzamidamid, Entst., Eig. *ders.* 253 R.
- Oxallessigester, Entst., Eig., Natriumverbindung, Einwirkung von Phenylhydrazin *W. Wislicenus* 3225 b.
- Oxalimid, Entst. aus Dioxypyridin-carbonsäure od. Oxaminsäure, Eig., Analyse *H. Ost* und *A. Mente* 3228 b.
- Oxalsäure, *n*-Propyläther, *i*-Propyläther, Methyläther, Uebf. in Dichlorglycolsäurediamyläther, Dichlorglycolsäurepropyläther *R. Anschütz* u. *F. Schönfeld* 1442 a; Einwirk. von Phosphorpentachlorid auf Diäthyläther *R. Anschütz* 2159 b; Uebf. in Oxaminsäure *H. Ost* u. *A. Mente* 3229 b; Einw. von Allyljodid mit Aethyljodid u. Zink auf Aethyläther

- S. Baratajew* 58 R.; Einfluss des sauren Ammoniumsalzes auf die Löslichkeit des neutralen *R. Engel* 164 R.; Löslichkeit des neutralen und sauren Kaliumsalzes *ders.* 337 R.; Bildung in den Pflanzen *Berthelot* u. *André* 400 R.; Sublimat. *H. Hassenot* 435 R.; Nachw. im Harn *E. Salkowski* 560 R.; Anw. zur Trennung von Metallen *C. Luckow* 708 R.; Löslichkeit des Calcium- u. Baryumsalzes *Z. Myczinski* 729 R.
- Oxal-*o*-toluidsäure, Entst., Uebf. in Indol *J. Mauthner* u. *W. Suida* 752 R.
- Oxamid, Verh. zu Salpetersäure *A. Franchimont* 13 R.
- Oxaminsäure, Entst., Uebf. in Oxalimid *H. Ost* u. *A. Mente* 3228 b.
- α -Oxyacanthin, Isolirung, Eig., Anal., Salze *O. Hesse* 3190 b.
- β -Oxyacanthin, Entst. aus α -Oxyacanthin *O. Hesse* 3192 b.
- Oxyacetophenon, Entst. aus Phenol Eig. *A. Michael* u. *G. Palmer* 62 R.
- Oxyäthylphosphinsäure, Entst., Eig. *W. Fosseck* 238 R.
- β -Oxyamidoglutaminsäure, Aeth. Entst. aus Acetondicarbonsäure, Eig., Uebf. in Glutazin *H. Stokes* u. *H. v. Pechmann* 2694 b.
- Oxy-*i*-amylphosphinsäure, Trichlorid *W. Fosseck* 237 R.
- Oxyanthrachinon, Entsteh. aus *m*-Oxybenzoësäure durch Benzoësäure *C. Liebermann* und *St. v. Kostanecki* 329 a; Spectra der methyl. Derivate *dies.* 2327 b.
- α -Oxyazonaphtalin- α -sulfosäure, Entst. aus Nitronaphtalin-sulfosäure, Eigsch., Salze *J. Alen* 214 R.
- m*-Oxybenzaldehyd, Ueberf. in Aldehydophenoxyessigsäure *T. Elkan* 3043 b.
- p*-Oxybenzaldehyd, Ueberf. in *p*-Oxybenzylalkohol *F. Tiemann* 354 a; *J. Biedermann* 2373 b; Uebf. in Aldehydophenoxyessigsäure *T. Elkan* 3091 b.
- o*-Oxybenzhydrazoln, Entst., Eig. *H. Cornelius* u. *B. Homolka* 2210 b.
- m*-Oxybenzoësäure, Uebf. in Oxyanthrachinone dch. Benzoësäure *C. Liebermann* u. *St. v. Kostanecki* 329 a; Ueberf. in Tribrom-*m*-oxybenzoësäure, Neutralisationswärme *E. Werner* 866 R.
- p*-Oxybenzoësäure, Entst. aus *p*-Kresol *B. Heymann* u. *W. Königs* 705 a; Entsteh. aus *p*-Kresol *ders.* 3304 b.
- o*-Oxybenzoylaldehyd, Einw. von Brom *E. Werner* 867 R.
- p*-Oxybenzoylaldehyd, Einw. von Brom *E. Werner* 867 R.
- p*-Oxybenzylalkohol, Entst. aus *p*-Oxybenzaldehyd, Eig., *F. Tiemann* 354 a; Acetylderivate, Uebf. in Anisalkohol *J. Biedermann* 2373 b.
- Oxybenzylphosphinsäure, Entst., Eig. *W. Fosseck* 238 R.
- Oxy-*i*-butylphosphinsäure, Uebf. in *i*-Butylphosphinsäure *ders.* 237 R.
- γ -Oxychinaldin, s. a. *L. Knorr* 828 R.
- Oxychinolin, Uebf. in α -Oxycinchoninsäure *E. Lippmann* u. *F. Fleissner* 2467 b.
- α -Oxychinolinsulfosäure, Entst. aus α -Chinolindisulfosäure, Eigsch., Anal. *W. La Coste* und *F. Valeur* 997 a.
- β -Oxychinolinsulfosäure, Entst. aus β -Chinolindisulfosäure *dies.* 998 a.
- Oxychinoterpen, s. a. *O. Hesse* 702 R.
- 1-Oxy-3-chlor-*i*-chinolin, Entst. aus Aethoxychlor-*i*-chinolin, Eig., Anal., Methylderiv. *S. Gabriel* 2360 b.
- α -Oxy-*i*-cinchomeronsäure, Entsteh. aus α -Dichinolin, Eig., Uebf. in α -Oxynicotinsäure *H. Weidel* u. *H. Strache* 756 R.
- α -Oxycinchoninsäure, isomer, Entsteh. aus Oxychinolin, Eig., Salze.

- Uebf. in Pyridindicarbonsäure, *E. Lippmann u. F. Fleissner* 2467b.
- o*-Oxycumenylacrylsäure, Entst. aus Amidocumenylacrylsäure, *Eig., Anal. O. Widman* 268a.
- m*-Oxycumenylacrylsäure, Entst. aus *m*-Amidocumenylacrylsäure *ders.* 417a.
- Oxycyanurdisulfid, Entst., *Eig., P. Klason* 137 R.
- Oxy- α - α -dichinolin, Entst., *Eig., H. Weidel u. Gläser* 757 R.
- Oxydihydrochin oxalin, Entsteh. aus *o*-Nitrophenylglycin, *Eig., Anal. J. Plüchl* 8a.
- Oxydihydrotoluchinoxalin, Entsteh. aus *o*-Nitrotolylglycin, *Eig., Anal. ders.* 10a; 895a; *R. Leuckart* 174a; *O. Hinsberg* 483a.
- Oxy- α - γ -dimethylchinolin, Entsteh. aus α - γ -Dimethylchinolinsulfosäure, *Eig. C. Beyer* 345 R.
- Oxydimorphin, *Zus. K. Polstorff* 1760a.
- Oxy- β -dinaphtylamin, Entst. aus Thiodinaphtylamin, *Eig., Anal., Acetylderiv. C. Ris* 2244b.
- Oxydiphenylazonaphtionsäure, Entst. aus Tetrazodiphenylderiv. *M. Lange* 1699a.
- β -Oxydiphtalyl, Entst. aus β -Oxyphthalsäure, *Eig. C. Graebe u. P. Guye* 695 R.
- Oxygluconsäure, Entst., *Eig., Salze Boutroux* 348 R.; *Maumené* 399 R.
- Oxyhämoglobin, Vorh. gegen saurstofffreies Wasser *G. Hüfner* 768 R.
- Oxyhydroäthylenchinolin, Entst., *Eig., Anal., Salze O. Fischer u. C. Kohn* 1017a.
- Oxyhydromethylchinolin, Jodmethylat, Methyläther (Jodmethylat, Methylhydroxyd), Jodäthylat, Aethyläther (Jodäthylat, Aethylhydroxyd), Chlorbenzylat, Acetyläther, Benzoyläther, Uebf. in Oxyhydroäthylenchinolin *O. Fischer u. C. Kohn* 1040a.
- α -Oxyhydromethylchinolin, Methyläther (Methyljodid), Aethyläther (Aethyljodid), Entst., *Eig. C. Kohn* 602 R.
- Oxylepidin, Entst., *Eig., Methyläther, Aethyläther, Uebf. in Methyllepidon L. Knorr* 828 R.; Uebf. in Dihydrooxylepidin, Tetrahydrolepidin *ders. u. C. Klotz* 3300b.
- Oxymenthylsäure, Entst. aus Menthol, *Eig., Salze, Aether M. Arth* 436 R.
- Oxymethenylamidophenol, Entsteh. aus Aethoxymethenylamidophenol, *Eig., Anal. T. Sandmeyer* 2655b.
- Oxymethenylamidophenylmercaptan, Entst. aus Phenylthiourethan *P. Jacobson* 1077a; 1811a.
- Oxymethenylphenylendiamin, Entst. aus Aethoxymethenylphenylendiamin, *Eig., Anal. T. Sandmeyer* 2653b.
- Oxymethenyltoluylendiamin, Entst. aus Aethoxymethenyltoluylendiamin, *Eig., Anal. T. Sandmeyer* 2652b.
- p*-Oxymethylbenzaldehyd, Entst. aus *p*-Xylol *W. Löw* 211 R.
- m*-Oxymethylcumarilsäure, Entsteh. aus Resorcin *deh. Chloracetessigäther, Eig., Anal., Aether, Uebf. in m*-Oxymethylcumaron *A. Hantzsch* 2928b.
- m*-Oxymethylcumaron, Entst. aus Resorcin, *Eig., Anal. ders.* 2929b.
- Oxymethyldiäthylacetessigäther, Entst., *Eig. J. James* 101 R.
- Oxy- α -naphthoësäure, Entst. aus Amido- α -naphthoësäure, *Eig., Anal., Salze, Uebf. in Lacton A. Ekstrand* 1138a.
- α -Oxynicotinsäure, Entst., *Eig. H. Weidel u. H. Strache* 755 R.
- Oxyönanthylphosphinsäure, Entsteh., *Eig. W. Fosseck* 237 R.
- Oxyphenylphtalimid, Entsteh. *A. Piutti* 696 R.
- m*-Oxyphenyl-*p*-tolylamin, Ent-

- steh. aus Resorcin dch. *p*-Toluidin, Eig., Salze, Formylderiv., Dibenzoylderivat, Nitrosoproduct, Diäthylverbindung *A. Hatschek* u. *A. Zega* 246 R.
- p*-Oxyphenyl-*o*-tolylamin, Entsteh. aus Hydrochinon dch. *o*-Toluidin, Eig., Deriv. *M. Philip* 596 R.
- p*-Oxyphenyl-*p*-tolylamin, Entsteh. aus Hydrochinon dch. *p*-Toluidin, Eig., Salze, Diacetylderivate, Dibenzoylderivat, Dimethylderivat *ders.* 247 R.
- Oxyphosphinsäuren, *W. Fossek* 237 R.
- β -Oxyphthalid, Entst., Eig. *A. Rée* 694 R.
- β -Oxyphthalimid, Entst., Eig. *ders.* 694 R.
- α -Oxyphthalsäure, Entst. aus α -Nitrophthalsäure, Uebf. in Dinitrooxyphthalsäure *A. Bernthsen* u. *A. Semper* 166 a.
- β -Oxyphthalsäure, Entst. aus Phthal-sulfosäure, Aether *A. Rée* 694 R.; Uebf. in Oxydiphtalyl *C. Gräbe* u. *G. Guye* 695 R.
- Oxypropylphosphinsäure, Entst., Eig. *W. Fossek* 238 R.
- Oxy-*i*-propylsalicylsäure, Entst. aus Carvacrol, Uebf. in Propenylsalicylsäure *B. Heymann* u. *W. Königs* 3309 b.
- 1-Oxypyridin, Entst. aus Amidocarbostyrylather oder Chinolinsäure *A. Feer* u. *W. Königs* 2432 b.
- Oxysenöl, Aethylather, Entst. aus Phenylthiourethan *P. Jacobson* 1077 a; 1811 a.
- Oxystearinsäure, Entst. aus Jodstearinsäure, Eig. *A. Saytzev* 21 R.; Entst. aus Oleinsäure, Anhydrid, Sulfosäure *A. Ssabanejew* 239 R.; *M. u. A. Saytzev* 541 R.
- Oxythionaphton, Entst. aus Thiophenylaldehyd, Eig., Anal., Einw. von Diazobenzolechlorid *A. Biedermann* 1618 a.
- Oxytoluchinoxalin, Entst. aus Dihydrooxytoluchinoxalin, Schmelzp. *O. Hinsberg* 484 a.
- Oxytrimethylpyrrolin, Entsteh., Eig., Nitrosoderiv. *H. Weil* 301 R.
- Ozon, Erzeugung dch. langsame Oxydation des Phosphors, als Vorlesungsvorlesung *R. Entzel* 56 R.; Wirkung auf Organismus *E. de Renzi* 787 R.

P.

- Paeonia Moutan*, Isolirung von Peonol aus der Wurzel *W. Will* 1776 a.
- Palmitinsäure, Uebf. in Pentacyclphenylketon *F. Krafft* 2982 b.
- Palmöl, Uebf. in Firniss *O. Sauer* 641 f.
- Pankreas, Bildung des Trypsins *S. Lewaschew* 460 R.
- Pankreasverdauung von Fibrin, Bildung von Ammoniak *A. Hirschler* 772 R.
- Papain, Wirkungswerth *C. Finkler* 370 R.
- Papaveraldin, Entst. aus Papaverin, Eig., Salze, Hydrazid *G. Goldschmidt* 141 R.; Darst., Salze, Oxim, Bromäthylat *ders.* 759 R.
- Papaverin, Uebf. in Papaveraldin, Tetrahydropapaverin *ders.* 759 R.; Salze, *R. Jahoda* 760 R.
- Papaverinsäure, Zus., Phenylhydrazid *ders.* 143 R.
- Papaverolin, Entst. aus Papaverin *ders.* 142 R.
- Papier, Leimen *A. Leonhardt*, 75 P.; Bleichverfahren *H. Vessier* und *A. Wilbaur* 226 P.; Bleichen *S. Hermite* 472 P.; Behandlung von Rohstoff mit Kalkhydrat *J. Ubertin* 723 P.; Kocher *A. Mc. Dougall* 889 P.
- Paraffine, Verbrennungswärme *J. Groshans* 497 a.
- Paragluconsäure, Ident. m. Gluconsäure *F. Volpert* 2621 b.
- Parvolindicarbonsäure, Entst. a. Acetessigäther, Salze *F. Engelmann* 16 R.

- Patentberichte, 44 P., 73 P., 121 P., 150 P., 187 P., 223 P., 269 P., 322 P., 372 P., 419 P., 468 P., 515 P., 632 P., 719 P., 799 P., 857 P.
- Pentachloräthyläther, Entst., Eig. A. Godefroy 293 R.
- β -Pentachlornaphtochinon, Entst. aus β -Heptachlornaphtalin, Eig., Anal., Uebf. in Tetrachloroxy-naphtochinon, Perchlornaphtalin A. Claus und C. Wenzlik 1166 a.
- α -Pentachlor-*o*-xylol, Entst., Eig. A. Colson und H. Gautier 291 R.
- Pentadecylphenylketon, Entst. aus Palmitylchlorid dch. Benzol u. Aluminiumchlorid, Eig., Anal., F. Kraft 2982 b.
- Pentamethylendiamin, Entst. aus Trimethylencyanür, Eig., A. Ladenburg 780 a; Ident. mit Cadaverin ders. 2585 b.
- Pentamethylphenylrosanilin, Entst. Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning 226 P.
- Pentaoxyanthrachinon, Entst. a. Gallussäure dch. sym. Dioxybenzoesäure, Eig., Anal., Acetylderiv. E. Noah 751 a.
- Pentaoxypimelinsäure, Entst. a. Dextrosecarbonsäure, Salze, Lactonsäure H. Kiliani 1916 b.
- Pentathionsäure, Entst. aus Natriumthiosulfat T. Salzer 1696 a.
- Pentonylglycerin, Entst. aus α - β -Dimethylallylalkohol, Eig., Triacetyläther A. Lieben u. S. Zeisel 394 R.
- Pentylamin, Entst. aus Methylpropylketon dch. Phenylhydrazin und Zinkstaub J. Tafel 1927 b.
- γ -Pentylenglycol, Entst. a. Acetopropylalkohol, Eig., Anal., Anhydrid, Bromhydrin W. Perkin (jun.) u. P. Freer 2568 b.
- Peonol, Isolirung aus Paeonia Moutan, Const. W. Will 1776 a.
- Pepsin, Nichtzugehörigkeit zu den Eiweissstoffen C. Sundberg 113 R.; Best. E. Schütz 402 R.
- Pepton, Unterscheidung von Eiweisskörpern und Loim auf capillarimetrischem Woge G. Bodländer und J. Traube 1871 a; Chemie u. Physiologie der Fleischpeptone C. Schmitt 33 R.; des Malz, Verh., Bez. zum Fibrinpepton F. Sczymanski 257 R.; pathologischer Gehalt der Organe M. Miura 499 R.; Vork. in bebrüteten Hühnereiern W. Fischel 500 R.; in Uterusfibromen ders. 500 R.; Nährwerth des sog. Fleisch- N. Zuntz 508 R.; Darst. aus Nucleoproteinen E. Merk 520 P.; Umwandlung dch. die Leber J. Seegen 580 R.
- Peptone, Rückverwandlung in Eiweissstoffe W. Michailow 876 R.
- Perchlornaphtalin, Entst. aus β -Pentachlornaphtochinon A. Claus und C. Wenzlik 1169 a.
- Periodisches Gesetz, Demonstration W. Spring 3092 b.; illustriert durch gewisse physikalische Eigenschaften organischer Verbindungen, II. Theil, Schmelz- und Siedepunkt der Halogen- u. Alkylverbindungen von Kohlenwasserstoffradikalen F. Carnelley 5 R.; Ursache ders. 281 R., 523 R.; Erläuterung J. Reynolds 647 R.
- Petroleum, Destillation, Zersetzung, Reinigung H. Hürzel 121 P.; Zers. bei hohen Temperaturen H. Armstrong und A. Miller 243 R.; physikalische Eig. der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n+2}$ des Pennsylvanischen A. Bartoli und E. Stracciati 249 R.; neuer Kohlenwasserstoff a. japanischem E. Divers u. T. Nakamura 319 R.; Verh. T. Thörner 467 R.; Entfernung des eingeschlossenen Wassers dch. Gefrieren u. s. w. H. Habisch 719 P.
- Pflanzen, Anwesenheit von Methylalkohol in den Producten der wässrigen Dest. Maquenne 32 R.; Vorkommen von Allantoin, Asparagin, Hypoxanthin, Guanin E. Schulze

- und *E. Bosshard* 261 R.; Bildung der Oxalsäure *Berthelot* u. *André* 400 R.; Proteïnsubstanzen im Milchsaft *J. Green* 447 R.; Vorkommen von Glyoxylsäure, Bernsteinsäure, Glycobernsteinsäure *H. Brunner* u. *C. Chuard* 595 a; Sauerstoffabgabe im Mikrospectrum *N. Pringsheim* 619 R., *T. Engelmann* 620 R.; Vertilgung schädlicher Thiere wie Phylloxera, Mäuse, Maulwürfe etc. *A. Clemm* 892 P.
- Phellandron, Isolirung aus Samen von *Phellandrium aquaticum*, Eig., Ueberf. in Diphellandron, Nitrophellandron *L. Pesci* 874 R.
- Phellandrondiamin, Entst., Eig. *ders.* 874 R.
- Phenäthylallopansäureäthyläther, Entst., Eig., Anal. *A. Neubert* 1825 a.
- Phenäthylamin, Ueberf. in Phenäthylthioharnstoff, Diphenäthylthioharnstoff *A. Neubert* 1822 a.
- Phenäthylglycolylthioharnstoff, Entsteh., Eig., Anal. *ders.* 1823 a.
- Phenäthylsenföel, Entst. aus Phenäthylamin, Eig., Anal. *ders.* 1824 a.
- Phenäthylthioharnstoff, Entst. aus Phenäthylamin, Eig., Anal. *ders.* 1822 a.
- Phenanthron, Reinigung *W. Wense* 761 a.
- Phenanthrenchinon, Einw. auf Aethylendiamin *A. Mason* 112 a; Ueberf. in Phenanthrenhydrochinon *H. Klinger* 1869 a.
- Phenanthrenchinondiguanyl, Entsteh., Eig., Anal., Chlorhydrat *W. Wense* 761 a.
- Phenanthrenhydrochinon, Entsteh. durch Sonnenlicht aus Phenanthrenchinon *H. Klinger* 1869 a.
- ps*-Phenanthrolin, Entsteh. aus *p*-Nitranilin *E. Bornemann* 2377 b.
- Phenazin, Entsteh. aus *o*-Phenylen-diamin durch Pyrocatechin *C. Ris* 2206 b; *Deriv. A. Bernthsen* 2604 b; Entst. aus Anilin *ders.* 3256 b.
- Phenetol, Verhalten bei Erhitzen *E. Bamberger* 1820 a.
- Phenol, Uebf. in β -Methylcumarilsäure durch Acetylchloroessigäther *A. Hantzsch* 1292 a; Verh. des *i*-Butyläthers b. Erhitzen *E. Bamberger* 1820 a; Uebf. in Anilin und Diphenylamin *V. Merz* u. *P. Müller* 2901 b; Uebf. in Aethylidondiphenoldeh. Aldehyd *A. Claus* u. *E. Trai-ner* 3009 b; *L. Claisen* 3316 b; Uebf. in Oxyacetophonon *A. Michael* und *G. Palmer* 62 R.; Best. in roher Carbonsäure *J. Tóth* 320 R.; Nitrirung des Liebermann'schen Farbstoffs *R. Petri* 641 P.; Best. als Tribromphenol *H. Beckurts* 715 R.; 716 R.; 717 R.
- Phenolazodiphenylazonaph-tionsäure, Entst. aus Tetrazodi-phenylderivaten *M. Lange* 1699 a; *C. Martius* 1755 a.
- Phenolharnstoff, Entsteh., Eig. *H. Eckenroth* 681 R.
- Phenol-*o*-sulfosäure, Verh. *Ser-rant* 394 R.
- p*-Phenolsulfosäure, Neutralisa-tionswärme *S. Allain-Le-Canu* 733 R.
- Phenoxyessigsäure-*m*-acryl-säure, Entst. aus Aldehydphen-oxoessigsäure, Eig., Anal. *T. Elkan* 3047 b.
- Phenoxyessigsäure-*p*-acryl-säure, Entsteh., Eig., Anal. *ders.* 3046 b.
- Phenoxyessigsäure-*o*-acryl-säuremethylketon, Entst., Eig., Anal. *ders.* 3050 b.
- Phenoxyessigsäure-*m*-acryl-säuremethylketon, Entst., Eig., Anal. *ders.* 3050 b.
- Phenoxyessigsäure-*p*-acryl-säuremethylketon, Entst., Eig., Anal. *ders.* 3051 b.
- Phenoxyessigsäure-*m*-carbon-säure, Entst. aus Aldehydphen-

- oxyessigsäure, Eig., Anal. *ders.* 3044*b*.
- Phenoxyessigsäure-*p*-carbonsäure, Entst. aus Aldehydphenoxyessigsäure, Eig., Anal. *T. Elkan* 3044*b*.
- Phenoxytrichloräthylen, Entst. aus Phenylacetat, Eig. *A. Michael* 845*a*.
- Phenylacetat, Ueberf. in Phenoxytrichloräthylen *ders.* 845*a*.
- Phenyläthylamin, Entsteh. aus Acetophenonphenylhydrazin, Eig., Salze *J. Tafel* 1929*b*.
- Phenyläthylketon, Entst., Oxim, Phenylhydrazid, Ueberf. in Propiophenonbromid *O. Pampel* und *G. Schmidt* 2896*b*.
- Phenylallenylamidoxim, Entst. aus Zimmtsäurenitril, Eig., Anal., Benzoölsäureäther, Uebf. in Phenylallenylazoximbenzenyl, Phenylallenylazoximäthonyl, Methyläther, Äthyläther, Uebf. in Phenylallenylazoximpropenyl- ω -carbonsäure *H. Wolff* 1507*a*.
- Phenylallenylazoximäthonyl, Entst., Eig., Anal. *ders.* 1509*a*.
- Phenylallenylazoximbenzenyl, Entst., Eig., Anal. *ders.* 1509*a*.
- Phenylallenylazoximpropenyl- ω -carbonsäure, Entsteh., Eig., Anal. *ders.* 1511*a*.
- 3-Phenyl-4-amido-*i*-chinolin, Entst. aus 3-Phenyl-1-chlor-4-nitro-*i*-chinolin, Eig., Anal., Salze *S. Gabriel* 834*a*.
- Phenylamidomaleinsäure, Entst. aus Brommaleinsäure durch Anilin, Eig. *A. Michael* 1377*a*.
- α -Phenyl- α -anilidopropionitril, Entst. aus Acetophenoncyanhydrin, Eig., Anal., Uebf. in *s*-Triphenylbenzol *O. Jacoby* 1515*a*.
- α -Phenyl- α -anilidopropionsäureamid, Entsteh., Eig., Anal. *ders.* 1516*a*.
- Phenylazo-*m*-xylenol, Entst. aus Xylenol durch Diazobenzolchlorid, Eig., Anal. *E. Greving* 148*a*.
- Phenylbenzylbenzenylamidin, Entst. aus Benzoyl-*o*-nitrobenzylanilin, Eig., Anal. *E. Lellmann* u. *C. Stichel* 1608*a*.
- Phenylbutindicarbonsäure, Entsteh. aus Zimmtaldehyd dch. Malonsäure *C. Stuart* 350 *R*.
- α -Phenyl- β -carboxy- γ -oxy-*o*-toluchinolin, Entst. aus *o*-Tolilbenzenylmalonsäureester, Äther *F. Just* 1545*a*.
- α -Phenyl- β -carboxy- γ -oxy-*p*-toluchinolin, Entst. aus Benzoyltoluidimidchlorid durch Natriummalonsäureester, Eig., Anal., Äther, Salze *ders.* 1542*a*.
- γ -Phenylchinaldin, Phtalon, Uebf. in Phenylchinaldinsäure *W. Königs* u. *J. Nef* 2428*b*; Entst. aus Anilin dch. Acetophenon und Acetaldehyd *C. Beyer* 346 *R*.
- γ -Phenylchinaldinsäure, Entst., Eig., Anal. *W. Königs* und *J. Nef* 2428*b*.
- (*N*)-Phenylchinizin, Entsteh. aus Hydrazobenzol dch. Acetessigäther *A. Müller* 1771*a*.
- α -Phenylchinolin, Oxydation zu Benzoylanthransäure, Pikrat, Jodmethylat, Ueberf. in Tetrahydrophenylchinolin, Jodäthylat, Chloräthylat *O. Doebner* u. *W. v. Miller* 1196*a*.
- γ -Phenylchinolin, Entsteh. aus Phenylchinaldinsäure, Eig., Anal. *W. Königs* u. *J. Nef* 2430*b*.
- 3-Phenyl-1-chlor-*i*-chinolin, Uebf. in 3-Phenyl-1-oxäthyl-*i*-chinolin *S. Gabriel* 835*a*.
- 3-Phenyl-1-chlor-4-nitro-*i*-chinolin, Entst., Eig., Anal, Uebf. in Phenylamido-*i*-chinolin *ders.* 834*a*.
- Phenylecyanat, Einw. von Dichlormethylamin, Bromacetamid *L. Gattermann* 1639*a*.

- Phenyldibromnitromethan, Entst. aus Nitrobenzalptalid, Eig., Anal. *S. Gabriel* und *M. Koppe* 1145 a.
- α -Phenyldibromthiophen, Entsteh., Eig. *W. Kues* und *C. Paal* 3144 b.
- Phenyldichlor-*i*-chinolin, Uebf. in Methoxyphenylchlor-*i*-chinolin *S. Gabriel* 2357 b.
- Phenyldihydrochinolylmethan, Entst. aus Benzaldehyd dch. Tetrahydrochinolin, Eig., Anal. *A. Einhorn* 1243 a.
- Phenyldimethylpyridondicarbonsäure, Entst. aus Diacetylacetondicarbonsäureanhydrid, Eig., Anal. *M. Courad* und *M. Guthzeit* 25 a.
- Phenyldisulfid, Uebf. in Phenylmercaptan dch. Kaliumsulfid *R. Otto* u. *A. Rössing* 3129 b.
- Phenyldithiobiuret, Entsteh. aus Phenylthiocarbamincyanamid, Eig., Anal. *A. Wandertich* 452 a.
- s*-Phenyldi-*o*-tolylguanidin, Entsteh., Eig., Anal. *A. Huhn* 2412 b.
- as*-Phenyldi-*o*-tolylguanidin, Entst. aus Carbophenyl-*o*-tolylimid, Eig., Anal. *ders.* 2411 b.
- Phenylditolylmethan, Entst. aus Benzaldehyd dch. Toluol u. Chlorzink *H. Griepentrog* 1877 a.
- p*-Phenylendiacylmethylketon, Entst., Eig. *W. Löw* 213 R.
- o*-Phenylendiacylsäure, Entsteh. aus *o*-Xylylendichlordimalonsäure, Eig., Anal., Salze, Tetrabromid *W. H. Perkin* (jun.) 435 a.
- p*-Phenylendiacylsäure, Entsteh. aus Aldehydzimmtsäure, Eig., Tetrabromid *W. Löw* 213 R.
- o*-Phenylendiamin, Uebf. in Phenazin durch Pyrocatechin *C. Ris* 2206 b.
- m*-Phenylendiamin, Uebf. in *m*-Tetrazobenzol *P. Griess* 317 a.; Einw. von diazotirtem *m*-Nitranilin etc. *A. Leonhardt & Co.* 803 P.; Einw. von Schwefelkohlenstoff *P. Gucci* 823 R.
- p*-Phenylendiamin, Uebf. in *p*-Tetrazobenzol *P. Griess* 319 a.; Uebf. in Thiobase, blaue u. violette Farbstoffe *J. Boasson* 278 P.; Einw. auf Rosanilin *Dahl & Co.* 804 P.; Einw. auf Anidoazoverbindungen *dieselben* 889 P.
- N*-*m*-Phenyl- α -dimethyldiphenyldipyrrol- β -dicarbonsäureäther, Entst. aus Acetophenonacetessigäther, Eig., Anal. *C. Paal* u. *C. Schneider* 3161 b.
- p*-Phenylendimilchsäureketon, Entst., Eig. *W. Löw* 213 R.
- m*-Phenylendiphenylketon, Hydroxinderiv. *E. Nötting* u. *O. Kohn* 146 a.
- p*-Phenylendiphonylketon, Hydroxinderiv. *dies.* 147 a.; *F. Münchmeyer* 154 a.
- Phenylendi-*m*-phenylsulfon, Entsteh. aus Sulfobenzidsulfosäure oder Benzol-*m*-disulfosäure, Eig., Anal. *R. Otto* 2421 b.
- o*-Phenylendipropionsäure, Entsteh. aus *o*-Xylylendimalonsäure, Eig., Anal. *W. H. Perkin* (jun.) 438 a.
- o*-Phenylendiurethan, Entst., Eig. *L. Snape* 349 R.
- Phenylenglyoxylsäure, Entsteh., Eig. *A. Colson* u. *H. Gautier* 292 R.
- Phenyl- α -naphthylenketon-oxyd, Entst. aus Salicylsäure- α -naphtholäther, Eig., Anal. *C. Gräbe* u. *A. Feer* 2612 b.
- Phenyl- β -naphthylenketon-oxyd, Entst., Eig., Anal. *dies.* 2612 b.
- p*-Phenylenoxytrichloräthan, Entst. aus Hydrochinonacetäther *A. Michael* 846 a.
- m*-Phenylenoxytrichloräthylen, Entst. aus *m*-Phenylacetat *A. Michael* 846 a.
- Phenylentoluylenketon-oxyd, Entst. aus Salicylsäure-*p*-kresol-

- äther, Eig. C. Gräbe u. A. Feer 2612b.
- Phenyllessig-*o*-carbonsäure, Ueberf. in Homo-*o*-phtalimid S. Gabriel 1654a; 2354a; Schmp. W. Wislicenus 439 R.
- Phenyllessigsäure, Entst. aus Benzylecyanid durch Schwefelsäure W. Stüdel 1949b.
- Phenylglucosazon, Uebf. in *i*-Glucosazon E. Fischer 1921b.
- Phenylglucosazon carbonsäure, Entst., Eig. A. Roder 830 R.
- Phenylglycidsäure, s. a. Phenylpyrotraubensäure E. Erlenmeyer jun. 2576b; Entst. aus Hippursäure dech. *p*-Benzaldehyd, Const. J. Plüchl 3167b.
- Phenylharnstoff, Condensation mit Acetessigäther R. Behrend 219a.
- Phenylhydrazin, Formyl-, Acetyl-Benzoyl-, Phtalylderiv., aus den entsprech. Säureamiden F. Just 1201a; Einw. auf Amidoverbindungen der Benzolreihe ders. 1207a; Uebf. in Nitrophenylhydraz. A. Michael 1386a; Anwendung der substituirten Derivate zur Gewinnung primärer Amine J. Tafel 1924b.; Einw. auf Lactone V. Meyer 2132b.; Natriumverbindg., Uebf. in Benzylphenylhydrazin A. Michaelis 2448b.; Einw. auf Anhydride, organ. Säuren B. Hütte 69 R.; Einw. von Benzophenon, Benzoin, Benzil, Glyoxal, Nitrobenzaldehyd, Phtalylchlorid M. Pickel 302 R.; Acetophenon O. Hess 303 R.; Uebf. in Amidobenzoylphenylhydrazid, Formylphenylhydrazid, Phenylsemicarbazid, Phenylthiosemicarbazid, Anilphtalimid, Phtalphenylhydrazid G. Pellizzari 824 R.; Uebf. in Aepfelsäurediphenylhydrazid, Weinsäurediphenylhydrazid, Schleimsäurediphenylhydrazid Phenyllessigsäurephenylhydrazid, Oxalsäurephenylhydrazid-äthyläther, Benzilphenylhydrazin C. Bülow 832 R.; Sdp. E. Fischer 834 R.
- Phenylhydrazincyanchlorid, Entst., Eig., Anal. H. Fries 2059b.
- Phenylhydrazinglucosazon, Entsteh. aus Glucosamin F. Tiemann 50a.
- Phenylhydrazinlävulinsäure, Uebf. in Methylindollessigsäure E. Fischer 1568a.
- Phenylhydrazinphthalylacetessigäther, Entst., Eig. C. Bülow 832 R.
- Phenylhydrazinpyrotraubensäure, Uebf. in Indolcarbonsäure E. Fischer 1567a., 829 R.
- α -Phenylindol, Ident. mit Methylphenanthridin, Entst. aus *o*-Nitrodesoxybenzoin, Eig. A. Pictet 1063a.
- Phenylindol (2), Entst. aus Acetophenonphenylhydrazin, Eig. E. Fischer 1565a., 829 R.
- Phenyljodhydracrylsäure, Entst. aus Zimmtsäure dech. Chlorjod, Einw. von Chlorwasserstoff E. Erlenmeyer u. J. Rosenhek 2464b.
- Phenylmercaptan, Einwirk. von Aldehyden, Ketonen, Ketonsäuren R. Escates u. E. Baumann 1787a; 2803b.
- Phenylmesitylencarbinol, Entst. aus Benzoylmesitylen, Eig., Aether Louise 293 R.
- α -Phenyl- β -methylehinolin, Entst. aus α -Methylzimmtaldehyd, Eig., Anal., Salze W. v. Miller und F. Kinkelin 527a.
- 3-Phenyl-1-oxyäthyl-*i*-chinolin, aus Phenyl-1-chlor-*i*-chinolin, Eig., Anal. S. Gabriel 835a.
- 3-Phenyl-1-oxy-4-amido-*i*-chinolin, Entst., Eig., Anal. ders. 833a.
- α -Phenyl- γ -oxychinolin, Entst., Eig., Anal. F. Just 1464a.
- α -Phenyl- γ -oxychinolin- β -carbonsäure, Eig., Anal., Salze ders. 1462a.
- 3-Phenyl-1-oxy-4-nitro-*i*-chinolin, Entst. aus *i*-Benzalphtalimidin, Eig., Anal., Methoxylderiv.,

- Uebf. in Phenylxyamido-*i*-chinolin *S. Gabriel* 831 a.
- α -Phenyl- γ -oxy-*p*-toluchinolin, Entst., Eig., Anal. *F. Just* 1544 a.
- Phenyl-*m*-oxytolylamin, Entst. aus Orcin dch. Anilin, Eig., Uebf. in Phenyl-*m*-tolylamin *A. Zega* und *K. Buch* 488 R.
- Phenylphtalid, Uebf. in Triphenylmethancarbonsäure *L. Gresly* 687 R.
- Phenylpropionsäure, Ueberf. in dritte Bromzimmtsäure *A. Michael* u. *G. Browne* 1378 a.
- Phenylpropionsäure, Entst. bei Eiweissfäulnis *E. Salkowski* 566 R.: Vork. in Panseninhalt vom Rinde b. Houfütterung *H. Tappeiner* 566 R.
- Phenylpropylamin, Entsteh. aus Zimmtaldehydphenylhydrazin, Eig., Anal. *J. Tafel* 1930 b.
- Phenylpyrotraubensäure, Ident. mit Phenylglycidsäure, Plöchl's Hydroxylaminderiv., Phenylhydrazinverbdg. *E. Erlenmeyer* (jun.) 2576 b.
- Phenylselenharnstoff, Entst. aus Phenyleyanamid, Eig., Anal. *H. Stolle* 1578 a.
- Phenylselenensöl, Entsteh. aus *i*-Cyanphenylchlorid, Eig., Uebf. in Diphenylselenharnstoff *ders.* 2350 b.
- Phenylsulfaminsäure, Entst. aus Anilin dch. Anhydropyridinschwefelsäure *J. Wagner* 1158 a.
- Phenylsulfinessigsäure, Nichtexistenz *R. Otto* 3138 b.
- Phenylsulfonaceton, Entst. aus Benzolsulfinsäure, Eig., Ueberf. in Diphenylsulfondimethylaceton *ders.* 1642 a.
- Phenylthiocarbamiacyanamid, Entst., Natriumverbdg., Ueberf. in Phenylthiobiuret *A. Wunderlich* 450 a.
- Phenylthioglycolsäure, Uebf. in Phenylsulfonessigsäure *R. Otto* 3139 b.
- Phenylthiokohlsäure, Entsteh. aus Zinkphenylmoreptid dch. Chlor-
kohlsäureäthyläther, Aether *R. Otto* u. *A. Rössing* 1228 a.
- α -Phenylthiophen, Entsteh. aus β -Benzoylpropionsäure, Eig., Uebf. in Phenyltribromthiophen *W. Kues* u. *C. Paal* 3142 b.
- Phenylthiourethan, Ueberf. in Phenylthiourethansulfür, Aethoxysenöl dch. Oxydation *P. Jacobson* 1076 a; 1811 a.
- Phenyl-*p*-toluolsulfamid, Entst., Eig. *J. Remsen* u. *A. Palmer* 836 R.
- Phenyl-*m*-tolylamin, Entsteh. *A. Zega* u. *K. Buch* 488 R.
- Phenyl-*p*-tolyldisulfid, Entst., Eig., Anal. *R. Otto* u. *A. Rössing* 3133 b; 3137 b.
- Phenyl-*o*-tolylthioharnstoff, Ueberf. in Carbophenyl-*o*-tolylimid *A. Huhn* 2410 b.
- Phenyl-*p*-tolylthioharnstoff, Ueberf. in Carbophenyl-*p*-tolylimid *ders.* 2407 b.
- Phenylvinylloxäthylamidoxim, Entst. aus Zimmtaldehydcyanhydrin, Eig., Anal. *E. Bornemann* 1513 a.
- Phlorochinon, Entst., Eig. *P. de Clermont* u. *P. Chautard* 396 R.
- Phloroglucin, Trioximderiv., Const. *A. Baeyer* 159 a; *Schmp. ders.* 2186 b: Uebf. in *m-a*-Dioxymethylcumarilsäureäther, Benzotrimethyltrifurfurantricarbonsäureäther *E. Lang* 2934 b; Uebf. in Tribromphloroglucin *J. Herzig* 28 R.
- Phloroglucintricarbonsäure, Entst. aus Malonsäureäther *E. Lang* 2937 b.
- Phosphor, Prüfung nach Mitscherlich's Verfahren bei Anwesenheit von Quecksilberchlorid *K. Polstorff* und *J. Mensching* 1763 a; Vereinfachung der Molybdänmethode *M. v. Reis* 40 R.; Best. im Stahl *E. Wood* 40 R.; in Rohisen *W. Kalmann* 41 R.; Best. in Eisen und Stahl *J. Mackintosh* 117 R.; Fettbildung

- bei Vergiftungen *H. Leo* 308 R.; Darst. aus Entphosphorungsschlacken *B. Osann* 471 P.; Best. in Eisen u. Stahl *N. Huss* 629 R.; *L. Deane* 851 R.
- Phosphodivanadinsäure, Entst., Eig., Salze *W. Gibbs* 52 R.
- Phosphoroxyfluorid, Entst., Eig. *H. Moissan* 481 R.
- Phosphorpentafluorid, Eig. *ders.* 51 R.
- Phosphorpentasulfid, Entstehung *F. Isambert* 480 R.
- Phosphorplatinverbindungen *W. Gibbs* 815 R.
- Phosphorsäure, Herstellung reicher Kalkphosphate in Verbindung mit einer Verbesserung des Thomasprocesses *C. Scheibler* 1883b; Verh. in basischer Converterschlacke *E. Jensch* 3093b; Vereinf. der Molybdänsäuremethode *M. v. Reis* 116 R.; Darst. von saurem und neutralem Calciumsalz aus Phosphoriten oder Knochen dch. Behandlung mit kohlenensäurehaltigem Wasserunter Druck *M. Cahen* 153 P.; Entst. aus Phosphor durch Salpetersäure und Jod *G. Ziegeler* 163 R.; Darst. *A. Joly* 179 R.; Titration mit verschiedenen Indicatoren *ders.* 179 R.; Best. dch. Molybdänfällung (abgekürzt) *Meineke* 179 R., 514 R.; Best. *J. Laubheimer* 220 R.; Best. von Eisenoxyd und Thonerde in Phosphaten *B. Dyer* 220 R., *E. Jones* 221 R.; Darst. v. reinem Kalksalz aus natürl. kalkhaltigen Phosphaten oder Schlacken *G. Leuchs* 274 P.; Darst. von basischem Phosphatmehl durch Glühen von mineralischen Phosphaten mit Kalk oder kohlensaurem Kalk mit oder ohne Zusatz von kohlensauren oder schwefelsauren Alkalien *K. Kraut* 374 P.; Vorbldg. mit Titansäure, Zirkonerde, Zinnsäure *P. Hautefeuille* u. *J. Margottet* 387 R.; Best. von Thonerde und Eisenoxyd in miner. Phosphaten und Düngern *R. Thomson* 413 R.; Best. des lösl. in Superphosphaten *A. Emmerling* 416 R.; Best. *C. Mohr* 465 R.; Ursache von Differenzen bei Superphosphatanalysen *S. Metger* und *A. Emmerling* 465 R.; Best. in Thomaschlacken *J. Klein* 514 R.; Darst. von Alkaliphosphaten aus Thomaschlacken *L. Imperatori* 634 P.; Verarbeitung der Phosphate, welche Kalk oder Calciumcarbonat enth. mit schwefliger Säure *M. v. Maltzan* 634 P., 635 P., 636 P.
- o*-Phosphorsäure, Natriumsalz (Krystfr.) *A. Joly* u. *H. Duffet* 480 R.
- pyro*-Phosphorsäure, Natriumsalz (Krystfr.) *H. Duffet* 481 R.
- Phosphorschlacke, Anwdg. zur Reinigung von Abwässern *M. Nahsen* 274 P.
- Phosphortrisulfid, Entst. *F. Isambert* 480 R.
- Phosphorvanadinsäure, Entst., Eig., Salze *W. Gibbs* 52 R.
- Phosphorwasserstoff, Verh. gegen Leicht- u. Schwermetalle *P. Kulisch* 205 R.; Erstarrung *R. Olszewski* 739 R.; Einw. auf schweflige Säure *A. Cavazzi* 816 R.
- Phosphorwolframsäure, Salze *W. Gibbs* 334 R.
- Photographie, Verwdg. aromatisch. Hydrazine zum Verstärken u. Entwickeln von Negativtrockenplatten, Diapositiven u. Emulsionspapieren *E. Jacobsen* 194 P.; orthochromatische *J. Eder* 235 R., 742 R.; Verwendung aromatischer Hydrazine zum Verstärken und Entwickeln von Negativ-Trockenplatten, Diapositiven und Emulsionspapieren *E. Jacobsen* 726 P.; des Spectrums in seinen verschiedenen Bezirken mit sensibilisirten Bromsilberplatten *J. Eder* 742 R.
- Photometer, Compensations- *A. Krüss* 270 P.

- Photometrie, Versuche über die sensibilisierende Wirkung von Farbstoffen auf Chlorsilber und Bromsilber bei verschiedenen Lichtquellen *J. Eder* 235 R., 742 R.
- i*-Photosantonsäure, Entst. aus Santonin, Acetylderiv. *S. Cannizzaro* und *G. Fabris* 2260b.
- Phtaläthimidylelessigsäure, Entst. aus Phtalylelessigsäure dch. Aethylamin, *Eig. E. Mertens* 2368b.
- Phtalaldehyd, Entst. *E. Hjelt* 411a.
- Phtalaldehydsäure, Entsteh. aus Bromphtalid, *Eig.*, Phenylhydrazid *S. Racine* 779a; Entst., *Eig. A. Colson* und *H. Gautier* 292 R.
- Phtalalkohol, Uebf. in Phtalaldehyd *S. Hjelt* 411a; Einw. von Schwefelsäure *ders.* 1538a.
- Phtalaminsäure, Entst. aus Phtalimid, *Eig.*, Anal. *O. Aschan* 1401a.
- Phtalid, Uebf. in Bromphtalid *S. Racine* 778a; Einw. von Phenylhydrazin *V. Meyer* und *F. Münchmeyer* 1706a; Einwirk. von Cyankalium *W. Wislicenus* 439 R.; Uebf. in Diphtalyl *C. Graebe* und *P. Guye* 695 R.
- Phtalimid, Entst. aus Phtalsäure dch. Rhodanammonium, Acetylderiv., Uebf. in Phtalyldiamid, Phtalaminsäure *O. Aschan* 1398a; 1401a; Entst. aus Phtalimidoxim *G. Müller* 1499a.
- Phtalimidoxim, Entst. aus Cyanbenzoësäure, *Eig.*, Anal. *ders.* 1498a.
- Phtalphenylhydrazid, Entst., *Eig. G. Pellizzari* 825 R.
- Phtalsäure, Einw. von Phosphorpentachlorid *A. Claus* u. *R. Hoch* 1187a; Verh. geg. Anilin *A. Michael* u. *G. Palmer* 1376a; Uebf. in Dihydrophthalsäure *A. Baeyer* 1807a; Einw. von Amidon und Amidophenolen *A. Piutti* 696 R.
- Phtal- β -sulfosäure, Entst., *Eig.*, Salze, Chlorid, Amid, Uebf. in β -Oxyphthalsäure *A. Réc* 692 R.
- Phtalsulfosäuretrichlorid, Entsteh., *Eig. ders.* 694 R.
- Phtalylacetessigäther *C. Bülow* 832 R.
- Phtalylasparaginsäure, Einwirk. von Methylanilin *A. Piutti* 548 R.; Fumarsäurederiv. *ders.* 555 R.
- Phtalyldiamid, Entst. aus Phtalimid *O. Aschan* 1399a.
- Phtalylelessigsäure, Uebf. in Methylphtaläthimidin, Phtaläthimidylelessigsäure dch. Aethylamin, Einwirk. von Propylamin, Uebf. in Acetophenon-*o*-carbonsäureanilid, Methylphtalphenimidin *E. Mertens* 2368b.
- Phtalylphenylhydrazin, Entst., *Eig. B. Hütte* 69 R.
- α -Picolin, Ueberf. in Coniin dch. Paraldehyd *A. Ladenburg* 439a; 2578b; Verh. der Jodalkylate gegen Kali *Oechsner de Coninck* 701 R.
- β -Picolin, optische Inaktivität *H. Landolt* 157a.
- Picolinsäure, Uebf. in Methylpicolinsäurebetaïn *A. Hantzsch* 37a; Uebf. in Chlorpicolinsäure *E. Seyfferth* 706 R.
- Pikrinsäure, Einw. auf Terpentinöl und auf Thymen *Lextreit* 237 R.
- Pikrotoxin, Ausscheidung aus seinen Lösungen *R. Palm* 43 R.
- Piliganin, Isolirung aus brasilianischer Lycopodiacee, *Eig. Adrian* 493 R.
- Pilocarpidin aus Jaborandiblättern, Salze, Uebf. in Jaboridin *E. Harnack* 357 R. 613 R.; Entst., Salze *E. Hardy* u. *G. Calmels* 490 R.
- Pilocarpin, Salze, Const., Uebf. in Pilocarpinsäure, Pilocarpidin, Jaborin *E. Hardy* u. *G. Calmels* 490 R.; in β -Pyridin- α -milchsäure, β -Pyridintartronsäure *dis.* 703 R.
- Pilocarpinsäure, Entst. *dis.* 490 R.
- Pilze, Hutpilze in chemischer u. toxiologischer Beziehung *R. Boehm* 34R.
- Pimarsäure, Isolirung, Constitution *P. Perrenoud* 22 R.

- β -Pimelinsäure, Entst. aus Menthol, Eig., Salze *M. Arth* 437 R.
- α -Pipocolin, Spaltung in optisch-active Isomere *A. Ladenburg* 2584 b; 2975 b.
- Platin, Einw. auf Phosphorfluoride bei Rothgluth *H. Moissan* 286 R.; Const. der Ammoniakderiv. *S. Jørgensen* 529 R.; Trennung von Zinn, Antimon, Arsen b. qualit. Analyse *R. Fresenius* 629 R.; Salze *E. Probst* 666 R.
- Platinkaliumcyanür, Doppelsalz mit Natriumplatincyanür, Eigensch., Trennung von Iridium *T. Wilm* 950 a; Additionsproducte mit Chlor, Brom, Salzsäure *ders.* 960 a.
- Platinmohr, Aufnahme von Quecksilberdampf *T. Ihmori* 382 R.
- Platsooxalsäure, Entstehg., Eig., Salze *H. Söderbaum* 203 R.
- Podophyllum peltatum, Lin. Unters. der Blätter *B. Charter* 838 R.
- Polyporus officinalis, chemische Bestandtheile *J. Schmieder* 839 R.
- Prehnitol, Entst. aus Darol durch Schwefelsäure, Eig., Anal., Uebf. in Dibromprehnitol, Dinitroprehnitol, Prehnitolsulfosäure, Prehnitylsäure *O. Jacobsen* 1213 a; s. u. Tetramethylbenzol.
- Prehnitolsulfosäure, Entst., Eig., Salze, Amid *ders.* 1214 a.
- Prehnitylsäure, Entst. aus Prehnitol, Eig., Salze *ders.* 1214 a.
- Propantetracarbonsäure, Entst. aus Malonsäureäther dch. Formaldehyd, Eig., Uebf. in Glutarsäure, Trimethyldicarbonsäure *W. Perkin* 1054 a.
- Propargylsäure, Uebf. in Trimesinsäure dch. Licht *A. Baeyer* 2185 b; Uebf. in Bromjodaerylsäure, Chlorjodaerylsäure *F. Stolz* 536 a.
- Propenylsalicylsäure, Entst. aus Oxy-*i*-propylsalicylsäure *B. Heymana* u. *W. Koenigs* 3313 b.
- i*-Propenylsalicylsäure, Entst. aus Oxy-*i*-propylsalicylsäure *ders.* 3314 b.
- Propenyltricarbonsäure, Uebf. in α - β -Dimethyläthyltricarbonsäure *C. Bischoff* u. *C. Rach* 683 R.
- Propionsäure, Ueberf. in Propionpropionsäureäther *A. Israel* 99 R.; Entst. aus Colophonium *A. Renard* 677 R.
- Propion- α -sulfosäure, Salze *T. Rosenthal* 392 R.
- Propion- β -sulfosäure, Entsteh., Salze *R. Andreasch* 15 R.: 487 R.; Entst. aus β -Jodpropionsäure, Eig., Salze, Chlorid (Aether), Entst. aus Acrylsäure, Acrolein *T. Rosenthal* 391 R.
- Propionylpropionsäure, Entsteh., Eig., Anal. *C. Liebermann* u. *S. Klemmann* 2289 b.
- Propionylpropionsäure, Entsteh. aus Propionsäureäther dch. Natrium, Aether, Einw. von Ammoniak, Uebf. in Brompropionylpropionsäureäther, Aethylpropionpropionsäureäther *A. Israel* 99 R.
- Propiophenonbromid, Entsteh., Eig., Anilid, Rhodanid *O. Pampel* u. *G. Schmidt* 2897 b.
- Propiophenon-*o*-carbonsäureamid, Entst. aus Aethylidenphthalid, Eig., Anal. *S. Gabriel* 840 a.
- Propiothiënon, Entst. aus Thiophen, Eig., Anal., Oxim *K. Krekeler* 677 a.
- Propyl, Umlagerungen in Cumin u. Cymolreihen *O. Widman* 2781 b.
- Propylamin, Entsteh. aus Propyljodid, Eig. *C. Vincent* 680 R.; Entsteh. aus Cyanäthyl *A. Ladenburg* 783 a; Reaction der wässrigen Lösung *C. Vincent* 882 R.
- i*-Propylamin, Entst. aus Acetonphenylhydrazin *J. Tafel* 1926 b.
- p*-Propylbenzoësäure, Synthese u. Const. *R. Meyer* 597 R.
- Propylbenzolquecksilber *ders.* 597 R.
- Propylcarbostyrl, Entsteh. aus

- o*-Amido-*p*-propylzimmtsäure, Eig. *O. Widman* 277a.
- i*-Propylcarbostyryl, Entst. aus *o*-Amidocumenylacrylsäure, Eig., Anal. *ders.* 264a.
- Propylhydrocarbostyryl, Entst. aus *o*-Amidocumenylacrylsäure oder aus *o*-Amidopropylzimmtsäure *ders.* 2771b.
- p*-Propylhydrozimmtsäure, Entst. aus Cumenylacrylsäure, Const. *ders.* 2773b; 2780b.
- Propylidenmethylphenylhydrazin, Entst., Eig. *J. Degen* 829 R.
- i*-Propyloxymethylstilben, Entst., Eig. *Magnanini* 251 R.
- o*-*i*-Propylphenol, Entst. aus Cumidin, Eig., Aether, Ueberf. in Brom-*o*-*i*-propylphenol, Dibrom-*o*-*i*-propylphenol, Nitroso-*i*-propylphenol u. s. w. *M. Fileti* 551 R.
- o*-*i*-Propylphenolcarbonsäure, Entst., Eig. *ders.* 553 R.
- o*-*i*-Propylphenolglycolsäure, Entst. Eig. *ders.* 553 R.
- i*-Propylphenyl-*p*-methylcumarsäure, Entst. aus Cuminsäure dch. Anisaldehyd und Essigsäureanhydrid, Eig. *Magnanini* 251 R.
- i*-Propylphenylzimmtsäure, Entst. aus Cuminsäure durch Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid, Eig. *ders.* 250 R.
- i*-Propylthiophen, Entst. aus Thiophen *E. Schleicher* 672 a.
- Proteinsäure, Entst. aus Leucein, Eig. *P. Schützenberger* 31 R.
- Proteinstoffe im Milchsaft der Pflanzen *J. Green* 447 R.
- Protokoll d. Sitzung vom 11. Januar 1a; vom 25. Januar 57a; v. 8. Februar 203a; vom 22. Januar 363a; v. 8. März 465a; v. 22. März 593a; vom 12. April 843a; vom 10. Mai 1149a; v. 24. Mai 1315a; v. 7. Juni 1471a; vom 21. Juni 1659a; vom 12. Juli 1879b; v. 26. Juli 2099b; v. 11. October 2521b; v. 25. October 2681b; v. 8. November 2819b; vom 22. November 2941b; vom 13. December 3077b; der Generalversammlung 3328b; d. Vorstandssitzung vom 24. Januar 90a; v. 27. Juni 1881b; vom 28. Nov. 3081b.
- Protophyllin, Entst. aus Chlorophyll *C. Timiriaseff* 355 R.
- Ptomaine, Bildung dch. die Cholera-bacillen *A. Poehl* 1159a; Tetanin, Krämpfe verursachendes, Isolirung, Salze *L. Brieger* 3119b; Entst., Erklärung *C. Gram* 503 R.; Isolirung aus giftigem Käse *V. Vaughan* 568 R.
- Pulver, Schiess- *J. Heidemann* 326 P.; Schiesspulver unter Verwendung schwach verkohlten Holzes *F. Becker* 421 P.
- Purpurogallol, Ident. mit Pyrogallochinon *P. de Clermont* und *P. Chautard* 396 P.
- Pyrenchinon, Const. *E. Bamberger* u. *M. Philip* 1428a.
- Pyrenketon, Oxydation *dies.* 3036b.
- Pyrensäure, Zus., Imid *dies.* 1428a; Phenylhydrazid, Uebf. in Naphtalintetracarbonsäure *dies.* 1995b.
- Pyridin, Ueberf. in Acetylpyridin, Uebf. von Acetylchlorid in Dehydracetsäure *M. Dennstedt* u. *J. Zimmermann* 75a; Uebf. in Anhydro-pyridinschwefelsäure *J. Wagner* 1157a; Entst. aus Methylpyrrol *M. Dennstedt* und *J. Zimmermann* 2199b; Salze *S. Jørgensen* 529 R.; Entst. aus Pyrrol *G. Ciamician* 554 R.; Verh. von Jodmethylat, Jodäthylat gegen Kali *Oechsner de Coninck* 701 R.; 702 R.
- Pyridinbasen, Farbreaction der Jodmethylate *ders.* 838 R.
- Pyridincarbonsäure, Verh. geg. Eisenvitriol *Zd. Skraup* 758 R.; isomere *A. Hantzsch* 289a.
- Pyridindicarbonsäure, Entst. aus α -Oxycinchoninsäure *E. Lippmann* u. *F. Fleissner* 2470b.
- β - β_1 -Pyridindicarbonsäure, Ent-

- steh. aus α - β - α_1 - β_1 -Pyridintetracarbonsäure, Eig., Anal., Salze *A. Hantzsch* u. *L. Weiss* 286a.
- β -Pyridin- α -milchsäure, Entst. aus Pilocarpin, Eig. *E. Hardy* u. *G. Calmels* 703 R.
- Pyridin- β -sulfosäure, Ueberf. in Methylpyridin- β -sulfo-säure betain *A. Hantzsch* 36a.
- β -Pyridintartronsäure, Entst. aus Pilocarpin, Eig., Salze *E. Hardy* u. *G. Calmels* 703 R.
- α - β - α_1 - β_1 -Pyridintetracarbonsäure, Entst. aus *i*-Butylaldehyd, Acetessigäther, Ammoniak, Eig., Salze, Uebf. in β - β_1 -Pyridindicarbonylsäure *A. Hantzsch* u. *L. Weiss* 284a.
- Pyridintricarbonsäure, Uebf. in Apophyllensäure *W. Roser* 706 R.
- α - α - β -Pyridintricarbonsäure, Entst. aus Lutidincarbonsäure, Eig., Anal., Uebf. in *i*-Cinchomeronsäure *L. Weiss* 1309a.
- Pyridylanthrilsäure, Entst. aus Kyklothraustinsäure, Eig. *H. Weidel* u. *H. Strache* 755 R.
- Pyridylechinolin, Entst. aus β -Dicholylin, Eig., Anal. *O. Fischer* u. *H. van Loo* 2475b.
- Pyridylechinolincarbonsäure, Entst. aus β -Dichinolylin, Eig., Anal., Salze *dies.* 2474b.
- Pyroanilpyroinsäure, Entst. aus Anilidobrenzweinsäure, Eig., Anal., Anhydrid *A. Reissert* u. *F. Tiemann* 622a.
- Pyrocatechin, Anilinsalz *F. Mylius* 1002a; Uebf. in Phenazin durch *o*-Phenylendiamin *C. Ris* 2206b.
- Pyrocatechinchinon, Entst., Eig. *P. de Clermont* u. *P. Chautard* 396 R.
- Pyrocinchonsäure, Entst. *C. Rach* 683 R.; *C. Bischoff* u. *C. Rach* 683 R.
- Pyrogallochinon, Ident. mit Purpurogallol *P. de Clermont* u. *P. Chautard* 396 R.
- Pyrogallussäure, Anilinsalz *F. Mylius* 1002a; Verh. geg. Luft *B. Tacke* 793 R.
- Pyroschleimsäure, Uebf. in Dibrompyroschleimsäure *H. Hill* und *C. Sanger* 242 R.
- Pyrotraubensäure, Einwirk. von Alanin, Glycocoll, Hippursäure *A. Hoffmann* 2554b; Uebf. in α -Anilido- α -cyanpropionsäure, Anilido-*i*-succinaminsäure, Toluido- α -cyanpropionsäureäther, Naphtylamido- α -cyanpropionsäure *G. Gerson* 2962b; Entsteh. aus Oxalessigester *W. Wislicenus* 3225b.
- Pyrrrol, Einw. auf Alloxan *G. Ciamician* u. *P. Magnaghi* 106a; Isolirung aus Thieröl deh. Kaliumhydroxyd *G. Ciamician* u. *M. Dennstedt* 173a; Uebf. in Pyrrolalloxan *G. Ciamician* u. *P. Silber* 1708a; Einw. von Aceton *A. Baeyer* 2184b; Nomenclatur der Derivate *M. Dennstedt* 2187b; Uebf. in *C*-Aethylpyrrrol *ders.* u. *J. Zimmermann* 2187b; Entst. aus Tetrajodpyrrrol, Succinimid *G. Ciamician* u. *P. Silber* 3027b; Const. *G. Ciamician* 3028b; Ueberf. in Tetrajodpyrrrol *G. Ciamician* u. *P. Silber* 327 P.; Einw. der Halogene in Gegenwart der Alkalihydrate *dies.* 549 R.; Const. *G. Ciamician* 550 R.; Uebf. in Pyridin *ders.* 554 R.
- Pyrrolalloxan, Entst., Eig., Anal., Uebf. in Methylderiv., Pyrrylmesoxylamid *G. Ciamician* u. *P. Silber* 1708a.
- Pyrrolazobenzol, Entst. aus Diazobenzol deh. Pyrrrol, Eig., Anal., Uebf. in Pyrroldiazobenzolnaphtalin, Phenylderiv. *O. Fischer* und *E. Hepp* 2251b.
- Pyrrolazo-*p*-dimethylamidobenzol, Entst. aus Dimethylphenylendiamin, Eig. *dies.* 2256b.
- Pyrrolazo- α -naphtalin, Entsteh., Eig., Anal. *dies.* 2255b.
- Pyrrolazo- β -naphtalin, Entsteh., Eig., Anal. *dies.* 2255b; Aethylderiv. *dies.* 2258b.

- Pyrrolazo-*p*-toluol, Entst., Eig., Anal. *dies.* 2254*b*; Aethylderiv. *dies.* 2257*b*.
 Pyrroldicarbonsäure, Entst. aus Pyrroldimethyldiketon, Eig., Anal., Salze, Aether *G. Ciamician* u. *P. Silber* 1958*b*; Entst. aus Carbopyrrolyglyoxylsäure, Methyläther *dies.* 1412*a*.
 Pyrroldisazobenzolnaphthalin, Entst. aus Pyrrolazobenzol, Eig. *dies.* 2256*b*.
 Pyrroldisazodibenzol, Entst. aus Diazobenzol deh. Pyrrol, Eig., Anal., Methylderiv. *O. Fischer* u. *E. Hepp* 2252*b*.
 Pyrroldisazodi- α -naphthalin, Entst., Eig. *dies.* 2255*b*.
 Pyrroldisazodi- β -naphthalin, Entst., Eig., Anal. *dies.* 2255*b*.
 Pyrroldisazodi-*p*-toluol, Entst., Eig., Anal., Aethylderiv. *dies.* 2254*b*.
 Pyrrolidin, Entst. aus Aethylen-cyanid *A. Ladenburg* 782*a*.
 Pyrrolylen, Ident. mit Butin (aus Erythrit), Tetrabromide *G. Ciamician* u. *G. Magnaghi* 569*a*.
 Pyrrolylendimethyldiketon, Uebf. in Nitropyrrolylendimethylketon *P. Jacobson* 1078*a*; Uebf. in Carbopyrrolyglyoxylsäure, Pyrroldicarbonsäure *G. Ciamician* u. *P. Silber* 1957*b*.
 Pyrrolymesoxylamid, Entst. aus Pyrrolalloxan, Eig., Anal. *dies.* 1711*a*.
 Pyrrolymesoxylharnstoff, Entst. aus Pyrrol und Alloxan, Eig., Anal. *dies.* 1708*a*.
 Pyrrolymethylpinakon, Entstehg. aus Acetylpyrrol *M. Dennstedt* und *J. Zimmermann* 2204*b*.
- Q.
- Quantitative Analyse mit Hilfe von Elektrolyse *F. Moore* 466*R*.
 Quecksilber, Best. auf elektrischem Wege *A. Classen* u. *R. Ludwig* 325*a*; Nachweis bei toxicologischer Untersuchung organischer Substanzen *M. Lecco* 1175*a*; Aufnahme von Dampf deh. Platinoehr *T. Ihmori* 382*R*.
 Quecksilberchlorid, Verh. gegen Phosphorwasserstoff *K. Aschan* 160*R*; spez. Gewicht d. Lösungen in Wasser u. Alkohol *J. Schröder* 161*R*; Verh. gegen Natriumchlorid im thierischen Organismus *R. Fleischer* 354*R*.
 Quecksilberjodid, Löslichkeit in Fettkörpern und anderen Lösungsmitteln *C. Mehn* 8*R*.
 Quecksilbernitrat, Verh. gegen Phosphorwasserstoff *K. Aschan* 160*R*.
 Quecksilberoxydulsulfat, Conservirung *G. Buchner* 658*R*.
 Quecksilbersulfite *E. Divers* und *Tetsukichi* 812*P*.
 Quercetin, Formel *J. Herzig* 27*R*; 207*a*.
- R.
- Raffinose, quant. Best. *R. Creydt* 3115*b*; Vorkommen in der Gerste *C. O'Sullivan* 243*R*; Ident. mit Melitotriose *B. Tollens* 299*R*; s. a. Melitose, Mellitriose.
 Rauchgase, Reinigung deh. verieselte Flächen *A. Gontard* 269*P*.
 Reactionsgeschwindigkeit, Grundformel *F. Urech* 1700*a*.
 Reagenz, Congoroth für freie Säure *R. Hüßlin* 847*R*; *H. Schulz* 847*R*.
 Referate 1*R*; 47*R*; 121*R*; 129*R*; 157*R*; 195*R*; 229*R*; 279*R*; 329*R*; 379*R*; 427*R*; 477*R*; 523*R*; 591*R*; 643*R*; 727*R*; 807*R*.
 Regianin, Ident. m. Juglon *T. Phipson* 28*R*.
 Reinheit flüchtiger Substanzen, Prüfung *E. Duclaux* 55*R*.
 Remission, spezifische *G. Kahlbaum* 543*a*.
 Resacotsäure, Entst., Eig. *A. Isbert* 684*R*.
 Resorcin, Uebf. des Diacetyläthers in *m*-Phenylenoxytrichloräthylen *A. Michael* 846*a*; Einw. auf Alde-

- hyde *A. Michael* u. *J. Ryder* 1389a; Uebf. in *m*-Oxymethyleumarilsäureäther *A. Hantzsch* 2927b; Einw. von *p*-Toluidin *A. Hatschek* und *A. Zega* 246 R.; Verbindg. mit Chloral *H. Causse* 691 R.
- Resorption des Fettes *H. Landwehr* 258 R.
- Respirationsapparat für isolirte Organe *M. v. Frey* und *M. Gruber* 505 R.
- Retortenofen mit selbstthätiger Beschickung *A. Coze* 126 P.
- Rhamnetin, Zus. *J. Herzig* 28 R.; 207a.
- Rhamnin, Zus. *ders.* 28 R.
- Rhodaninsäure, Ueberf. in Sulfolglycolsäure, Disulfidglycolsäure *J. Ginsberg* u. *S. Bondzynski* 113a.
- Rhodanverbindungen, Bestimm. *C. Willgerodt* 465 R.
- Ricinus, Nachweis von Diundocylensäure bei Destillation *C. Brunner* 2227b.
- Rosanilin, Substitutionsproducte, Entst. aus substituirten Amidosäurechloriden durch tertiäre Amine *Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning* 226 P.; Darst. von Deriv. aus Perchlorameisensäuremethyläther durch tertiäre Amine *ders.* 277 P.; Einw. von *p*-Phenylendiamin *Dahl & Co.* 804 P.
- p*-Rosanilin, Uebf. in Diamidodiphenylketon *H. Wichelhaus* 110a; Uebf. in Trichlortriphenylrosanilin *K. Heumann* u. *T. Heidelberg* 1992b.
- ps*-Rosaniline, benzylierte, *Farb-fabriken vorm. Fr. Bayer & Co.* 803 P.
- Rubidiumchlorid, Wirkungen auf den quergestreiften Muskel des Frosches *E. Harnack* u. *E. Dietrich* 171 R.
- Rubidumnitrit, Doppelsalz mit Cobaltnitrit *T. Rosenblatt* 2531b.
- Rüben, Kochen mit heisser Luft *C. Pieper* 612 P.
- Rumex acetosa*, Bildung der Oxalsäure *Berthelot* u. *André* 400 R.
- Runkelrüben, Aufnahme von Dicarbonaten, Calcium- u. Kaliumdicarbonat durch die Wurzeln im ersten Vegetationsjahr *H. Leplay* 493 R.

S.

- Saccharin (Bouzoensäuresulfimid), Darstell. *C. Fahlberg* 374 P.; 471 P.; organische Alkaloidsalze *ders.* 472 P.
- Sättigungscapazität, Bez. z. Atomgewicht *J. Rydberg* 383 R.
- Säure, Nachweis von schwacher dehydro-Poissier'sches Blau *R. Engel* 180 R.; qualitativer Nachweis von verschiedenen organischen *G. Ziegeler* 182 R.; *Schneider* 370 R.; Const. *W. Dixon* 195 R.; Einw. von Salpetersäure auf zweibasische organische *A. Franchimont* 337 R.; Mengen der vom Wiederkäuer in den Entleerungen ausgeschiedenen flüchtigen *H. Wilsing* 459 R.
- Safranin, Vorh. *M. Andresen* 2212b; Const. *A. Bernthsen* 2690b; *R. Nietzki* 3017b; *O. Witt* 3121b; Const., Einw. der Xylidine u. Cumidine auf Diamidodiphenylamin *R. Nietzki* 3163b.
- Safrol, Const. *T. Poleck* 1094a.
- Salicin, Löslichkeit *D. Dott* 211 R.
- Salicylaldehyd, Uebf. in Cumarincarbonsäuredehydro-Malonsäure *C. Stuart* 350 R.
- Salicylamidobenzoensäure, Entst., Eig. *G. Pellizzari* 255 R.; Entst., Eig. *H. Schiff* 296 R.
- Salicylsäure, Entst. aus *o*-Kresol *B. Heymann* u. *W. Koenigs* 706a; 3306b; Uebf. in Toluylphenylketonoxyd, Phenylennaphthylketonoxyd *C. Graebe* u. *A. Feer* 2611b; Wirkung auf Fermente *A. Griffiths* 215 R.
- Salpeter, Entst. der Lager *A. Müntz* 38 R.; s. a. Natriumnitrat, Kaliumnitrat.

- Salpetersäure, Nachweis durch Naphtol u. Schwefelsäure *H. Hager* 116 R.; Einwirk. auf zweibasische Säuren *A. Franchimont* 337 R.; Prüfung auf Jod und Jodsäure *W. Rougemont* 415 R.; Bildung von Nitraten u. Nitriten in künstlichen Lösungen in Fluss- u. Quellwassern *J. Munro* 810 R.; Bildung von Nitraten *S. Kappel* 818 R.; *A. Celli* u. *F. Marino-Zuco* 818 R.; Best. als Ammoniak *Reichhardt* 852 R.; Best. durch Absorption des Stickoxyds in titrierter Lösung v. Kaliumpermanganat *H. Morse* u. *A. Linn* 871 R.
- Salpetrigsäure, Bestimm. neben Salpetersäure *T. Rosenblatt* 2534b; Griess'sche Reaction bei Gegenwart v. Wasserstoffhyperoxyd *C. Wurster* 3206b; Nachweis dch. Naphtol u. Schwefelsäure *H. Hager* 116 R.; Best. im Vitriol *T. Baylay* 222 R.; 446 R.; Einw. auf Harnstoff, Harnsäure, Ammoniumsulfat *A. Emmerling* 417 R.
- Salz, s. Natriumchlorid.
- Salzlösungen, Sättigung *J. Nicol* 195 R.; Uebersättigung *C. Tomlinson* 380 R.
- Salzsäure, absolute Desarsenirung mittelst Schwefelwasserstoff *R. Otto* 1903b; Darst. aus dem Salmiak des Ammoniaksodaprocesses durch Phosphorsäure *O. Witt* 224 P.; Darst. aus Calciumchlorid *T. Twynam* 419 P.; Darst. aus Natriumchlorid dch. Thon und Wasserdampf *A. Georger* 484 R.
- Samarium, Deriv. *P. Clève* 287 R.; Spectrum *E. Demarçay* 650 R.; spektroskopische Unters. *W. Crookes* 736 R.
- Samaraskit, Vorkommen von Erde *Ya ders.* 234 R.; spektroskopisch entdeckte neue Elemente *derselbe* 651 R.
- Sandstein, Darst. von künstlichem aus Aetzkalk und Sand u. Dampf *Zernikow* 225 P.
- Santonin, Uebf. in Isophotosantonsäure *S. Cannizzaro* u. *G. Fabris* 2260b; Darst., quant. Bestimmung *F. Flückiger* 171 R.
- Sarkome, Farbstoffe der melanotischen *J. Berdez* u. *M. Nencki* 607 R.
- Sauerstoff, Nachweis von activom durch Dimethyl-*p*-phenylendiamin, Tetramethyl-*p*-phenylendiamin *C. Wurster* 3195b; Activirung in der Atmosphäre *ders.* 3208b; Activirung im Papierblatte *ders.* 3217b; Absorptionsspectrum *N. Egoroff* 6 R.; Darst. aus Chlorkalk und Kobaltoxyd *A. Bidet* 235 R.; Darst. aus Luft *L. u. A. Brin* 272 P.; Atomvolumen *S. Wroblewski* 382 R.; Atomvolumen *E. Anagat* 479 R.; Absorptionsspectren *J. Janssen* 479 R.; Activirung dch. Wasserstoff im nascirenden Zustande *F. Hoppe-Seyler* 496 R.
- Sauerstoffmolekülverbindungen, *M. Traube* 1115a.
- Schachtofen, *S. de la Williams, Malvern* u. *J. Bennet* 152 P.
- Schiessbaumwolle, Darstell. von Patronenhülson, Sprengstoffen *M. v. Wendlandt* 721 P.
- Schilddrüse, Extirpation, Wirkung *P. Albertoni* u. *G. Fizzoni* 358 R.
- Schimmelpilze, abnorme Abscheidung stickstoffhaltiger Stoffe *U. Gayon* u. *E. Duborg* 353 R.; Abschwächung pathogener *O. Ziegenhorn* 878 R.
- Schlacke, basische Converter-, Zus., Aufschliessung *E. Jensch* 3093b; Darst. von Alkaliphosphaten *L. Imperatori* 634 P.; *M. von Maltzan* 634 P.; 635 P.; 636 P.
- Schmelzpunkt, Apparat zur Best. *C. Roth* 1970b.
- Schmelzpunkttension, *V. v. Richter* 1057a.
- Schmelztiegel, *E. Zimmermann* 322 P.

- Schmiermittel aus Petroleum, Ricinusöl u. Schwefelsäure (Bakurin) *A. Müller* 275 P.
- Schmieröle, Untersuchung *E. Schmid* 43 R.
- Schwefel, Kritik der Best. nach v. Klobukow *C. Friedheim* 1120a; Best. in organischen Verbindungen *P. Klason* 1910b.; Best. in Casein *O. Hammarsten* 110 R., *W. Loew* 218 R.; Gewinnung aus Pyriten *L. Labois* 123 P.; Schicksal b. Keimen der Erbsen *G. Tammann* 261 R.; Best. in Pyriten *G. Lunge* 266 R.; aus Fabrikationsrückständen der Industrie der Alkalien *J. Kynaston* 324 P.; Best. im Eisen *J. Wiborgh* 364 R.; Best. durch Wasserstoffhyperoxyd, maassanalytisch *S. Eliasberg* 320a; Best. im Eisen *G. Möller* 465 R.; Darst. aus Magnesiumsulfat *A. Vogt* 469 P.; Best. im Leuchtgase *F. Fairley* 588 R.; Vork. in den Faeces, Best. in schwefelarmen organischen Verbindungen *E. Salkowski* 559 R.; Ausscheidung im Harn *A. Heffter* 560 R.; volumetr. Best. in den dehydr. Salz- od. Schwefelsäure zerlegbaren Sulfiden *F. Weil* 709 R.; Verbdg. mit Halogenen *W. Spring* u. *A. Leerenier* 868 R.
- Schwefelkaliumschwefelthallium, Reduction *G. Krüss* u. *H. Sotereeder* 2736b.
- Schwefelkohlenstoff, Verh. geg. Kohlensäure u. Kupfer, geg. Schwefligesäure u. Kupfer, Bimstein, Absorption de. Jod, Leinöl *A. Eiolart* 10 R.; Darst. *L. Régi* u. *L. Desjardins* 800 R.
- Schwefelsäure, Verhalten zu Wasser in Bezug auf spezifisches Gewicht u. chemische Association *D. Mendelejeff* 379a, 400a; Verbdg. des Anhydrids mit Selenigesäure, Arsenigesäure, Darstellung des Anhydrids *R. Weber* 3185b; Best. der Salpetersäure im Vitriol *T. Baylay* 222 R.; Verwdg. der Pyrite *Scheurer-Kestner* 291 R.; Ausflussrohr mit Ausgleichgefäss a. Concentrationsgefässen *C. Bartsch* 516 P.; Darst. von Anhydrid aus Gemengen organischer Farbstoffe und ähnlichen Gemengen *P. Schulze-Berge* 518 P.; Nitrometer *G. Lunge* 538 R.; Einw. auf Guss-eisen *G. Lunge* 568 R.; Einfluss des Arsengehalts auf das Volumgewicht der 60 grädigen *R. Kissling* 568 R.; Entst. bei Darst. der Dithionsäure *W. Spring* u. *E. Bourgeois* 656 R.; Elektrolyse mit Rücksicht auf die dabei erhaltenen Modificationen des Sauerstoffs *H. Mac. Leod* 657 R.
- Schwefelwasserstoff, Best. *S. Eliasberg* 320a; Ersatz in der qualitativen Analyse und bei Prüfung der Arzneikörper de. Kaliumsulfocarbonat *H. Hager* 176 R.; Darst. aus Schwefelammonium de. Ammoniumbicarbonat *E. Parnell* 325 P.; Darst. von einem aus Magnesiumsulfhydrat *G. Sisson* 389 R.; Apparat *J. Barlow* 434 R.; Trennung von Stickstoff *E. Parnell* u. *J. Simpson* 469 P.
- Schwefligesäure, Zeitdauer der Reaction mit Jodsäure *H. Landolt* 1317a; Verh. geg. Schwefelkohlenstoff und Kupfer, glühende Kohlen *A. Eiolart*; Gewinnung aus Pyriten *L. Labois* 123 P.; Zeitdauer der Reaction mit Jodsäure *H. Landolt* 130 R.; Verh. geg. Kupfer *M. Causse* 160 R.; Filtrirung *C. Blarez* 710 R.; Entfernung von Wasserdampf *S. Hänisch* u. *M. Schroeder* 720 P.; Einw. auf Phosphorwasserstoff *A. Cavazzi* 816 R.
- Sebacinsäure, Oxydation *H. Carette* 62 R., 297 R.
- Seife, Darst. lösl. Magnesiumseife *M. Rotten* 74 P.; Kaliammoniumsals *H. Schuster* 192 P.; Best. von Harz *A. Grittner* u. *J. Szilasi* 369 R.; um befleckte od. verschossene Kleidungsstücke zu reinigen u. s. w. *C. Andersen* 637 P.

- Selen, Wärmentswicklung bei Umwandlung des glasigen in metallisches *C. Fabre* 524 R.
- Selencyankalium, Einw. der Halogene *A. Verneuil* 674 R.
- Selencyansäure, Methyläther, Entstoh., Eig. *II. Stolte* 1577 a.
- Selencyanursäure, Trimethyläther, Entst. aus Cyanurechlorid, Eig. *ders.* 1578 a.
- Selenigesäure, Verh. zu Schweflige-säure *E. Divers* 1369 a.
- Selenwasserstoff, Bildungswärme *C. Fabre* 524 R.
- Semseyit von Felsöbánya, Zus. *L. Sipöcz* 102 a.
- Sonnesblätter, wirksamer Bestandtheil *R. Stockmann* 71 R.
- Sopin, Entst. aus Dichlorhydrin dch. Trimethylamin, Salze *S. Niemitowicz* 750 R.
- Siedepunkt, Berechnung *J. Groshans* 490 a; Beziehung zum Molekularvolumen *ders.* 974 a; Bestimmung bei kleinen Mengen Flüssigkeit *A. Sivoloboff* 795 a; Differenz von Kochpunkt *G. Kahlbaum* 943 a, 2863 b; Einfluss des atmosphärischen Druckwechsels *ders.* 3098 b; Berechnung *J. Groshans* 1 R.; Analogie mit den Schmelzpunkten *ders.* 129 R.; normaler Fettsäureester *R. Gartenmeister* 648 R.; Beziehung zur Dichte der flüssigen Materie *S. v. Wroblewski* 728 R.; von Methylverbindungen in den verschiedenen Gruppen der negativen Elemente *L. Henry* 743 R.
- Silber, elektrolytische Raffinirung *R. Moebius* 123 P.; Verh. zu Kieselsäure *M. Iles* 202 R.; Best. geringer Mengen in Schwefelkiesabbränden, bez. deren Rohkiesen *E. Thilo* 713 R.
- Silberbromid, Wirkung verschiedener Farbstoffe auf Verhalten gegen Sonnenspectrum *J. Eder* 132 R.
- Silberchlorid, Verh. geg. Kohlenoxyd *A. Bloxam* 9 R.; mikrochemische Methode der Identificirung *P. Smith* 631 R.
- Silberchlorür, sog. *S. Newbury* 869 R.
- Silberchromat, Löslichkeit in Ammoniumnitrat *R. Carpenter* 528 R.
- Silberjodid, elektrisches Verh. *II. le Chatelier* 330 R.
- Silbernitrat, Entst. aus Silberoxyd dch. Einfluss der Luft *G. Johnson* 742 R.; Verbdgn. mit Alkalinitraten *A. Ditle* 870 R.
- Silbersuperoxyd, rothes, Entst. aus Silbernitrat dch. Kieselsäure *W. Iles* 202 R.
- Silicium, Best. in organischen Verbindungen *A. Polis* 1023 a.; Einfl. auf Eig. des Gusseisens *T. Turner* 333 R.
- Silicocarbonat, krystallisirtes aus Sodalaugc *C. Rammelsberg* 658 R.
- Silicotriphenylcarbinol, Entstoh. aus Triphenylsiliciumchlorid *A. Polis* 1019 a.
- Skatol, Entst. aus Propylidionphenylhydrazin, Hydroderiv *E. Fischer* 1566 a, 829 R.; Einw. von Benzaldehyd *ders.* 2989 b.
- Socolsäure, s. Phenol-*o*-sulfosäure.
- Sojabohne, Unters *J. Stingl* u. *T. Morawski* 493 R.
- Sonchus oleraceus, Verarbeitung *G. Kassner* 75 P.
- Spartoin, Wirkung des Sulfats auf Herz- und Pulschlag *Germain Sée* 32 R.; Jodalkylate *S. Bamberger* 758 R.
- Spectralapparat, für qualitative u. quantitative Analyse *G. Krüss* 2739 b.
- Spectroskopie, strahlender Materie *W. Crookes* 206 R.
- Spectrum, elektrisches, den seltenen Erden eigenthümlich *Lecoq de Boisbaudran* 132 R.; Wirkung verschiedener Farbstoffe auf Verhalten des Bromsilbers gegen Sonnenspectrum *J. Eder* 742 R.
- Speichel, Absonderung der Salze *M. Werther* 620 R.; quantit. Untersuch.

- über die diastatische Wirkung unter verschiedenen Bedingungen *P. Chittenden* u. *H. Smith* 761 R.; Parotiden, Vork. von Ferment *H. Goldschmidt* 771 R.
- Spiritus, Entfuselung dch. Kohlenwasserstoffe *A. Bang* u. *M. Ruffin* 892 P.
- Spirographin, Verh. *C. Krukenberg* 623 R.
- Sprengpatrone, gefüllt mit Schwefelsäure u. Zinkstaub *B. Kosmann* 191 P.
- Sprengstoff, aus Salpeter, Schwefel, Kohle, Paraffin (Wachs, Leinöl) *G. André* 125 P.; aus pikrinsauren Doppelsalzen *B. Brones* 191 P.; Analyse *G. Lunge* 714 R.; Darst. von Patronenhülsen aus Schiessbaumwolle *M. v. Wendlandt* 721 P.
- Stärke, aus Reis, Uebf. in Amylcellulose, Fettsäuren *L. Sostegni* 103 R.; Uebf. in Maltosesyrup *Société anonyme générale de maltose* 154 P.; Verh. geg. Chlorjod u. Bromjod *H. Beckurts* 415 R.; Einw. von Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen *M. Hönig* u. *S. Schubert* 748 R.; Darst. aus Mais *W. Jobb* 890 P.
- Stearinsäure, Oxydation *H. Carette* 297 R.
- Steine, Darst. von fluorfreiem Sintermittel für feuerfeste Massen *G. Rammann* 152 P.; Lithographie- *P. Möller* 374 P.
- Steinkohle, Best. des Wärmewerthes im Calorimeter *W. Alexjew* 1557 a.
- Steinkohlentheeröl, Ueber die zw. 170 u. 200° siedenden Kohlenwasserstoffe *O. Jacobsen* 2511 b.; Verwerthung der beim Reinigen der leichten Oele resultirenden Abfallsäure *Chemische Fabrik-Actiengesellschaft* 276 P.
- Sterilisirung dch. Wasserdampf resp. heisse Luft *M. Wolff* 146 R.
- Stickoxyd, Löslichkeit in Brom *W. Bakhuis-Roozeboom* 196 R.
- Stickstoff, gleichzeitige Best. neben Kohlenstoff u. Wasserstoff dch. Elementaranalyse *P. Jannasch* u. *V. Meyer* 949 a u. 710 R.; Modification der Methode von Kjeldahl *H. Yardley* 41 R.; Trennung von Proteinstickstoff und Amidstickstoff in vegetabilischen Substanzen *A. Stutzer* 185 R.; Best. im menschl. Harn *K. Bohland* 215 R.; Best. im Sauerstoffstrom *G. Johnson* u. *A. Eiolart* 221 R.; Darst. aus Luft *L. u. A. Brin* 272 P.; Best. im Wein, Most, Hefe *P. Kulisch* 318 R.; Best. nach Kjeldahl, *A. Kindell* u. *F. Hannin* 318 R.; Derivate im Regenwasser *Berthelot* u. *André* 336 R.; Einfluss körperlicher Anstrengung auf Abgabe im Organismus *W. North* 362 R.; allgemeine Anw. der Kjeldahlschen Methode zur Best. *A. v. Asbóth* 367 R., *C. Arnold* 368 R. u. *M. Zollbauer* 466 R.; Best. in salpeterhaltigen Düngern *O. Reitnair* 371 R., *ders.* u. *A. Stutzer* 371 R.; Atomvolumen *S. Wroblewski* 382 R.; Best. im Meerwasser *A. Hamberg* 389 R.; Best. im Hundeharn *K. Bohlandt* 571 R.; Best. in Steinkohle, Coaks *S. Schmitz* 630 R.; Apparat zur volumetr. Best. *A. Sonnenschein* 631 R.; Best. nach Kjeldahl *C. Arnold* 852 R.; Best. des im Boden enthaltenen Ammoniaks; Menge des assimilirbaren Stickstoffs im unbearbeiteten Boden *A. Baumann* 856 R.
- Stickstoffhaltige Pflanzenbestandtheile, quant. Best. *E. Schulze* 856 R.
- Stoffwechsel isolirter Organe *M. v. Frey* u. *M. Gruber* 505 R., *M. v. Frey* 505 R.; Einfluss der Loberextirpation *O. Minkowski* 614 R.
- Strontian, Trennung von Kalk dch. Kohlensäure bei Melasseentzuckerung *M. Rotten* 892 P.; Wasserbest. im Dihydrat *C. Scheibler* 1973 b.; *C.*

- Heyer* 2684*b*, *C. Scheibler* 2865*b*, *C. Heyer* 3222*b*.
- Strontiumcarbonat, Darst. von alkalifreiem *ders.* 887 *P*.
- Strontiumchlorid, Darst. aus Magnesiumchlorid *deh.* Strontiumcarbonat *B. Wackenroder* 633 *P*.
- Strontiumhydroxyd, Const. nach seiner Dampfspannung *b. gewöhl.* Temp. *W. Müller-Erzbach* 2876*b*.; Darst. aus Strontiumsulfid *deh.* Mangandioxyd *H. Pattinson* 124 *P*.; 324 *P*.; Reinigung *E. Trachsel* 421 *P*.; Darst. aus Baryumsulfid *deh.* Manganoxyd *H. Pattinson* 516 *P*.; Darst. aus Strontiumcarbonat *H. Leplag* 860 *P*.
- Strontiumnitrat, Const. nach seiner Dampfspannung *b. gewöhl.* Temp. *W. Müller-Erzbach* 2876*b*.
- Strontiumselenid, Eig. *C. Fabre* 523 *R*.
- Strychnin, Uebf. in Nitrostrychnin, Strychninsulfosäure *W. Loebisch* u. *P. Schoop* 29 *R*.; Chromate *F. Ditzler* 170 *R*.; Einfl. des Alters auf die Wirkung *F. Falck* 265 *R*.; Ueberf. in Acetylamidostrychnin, Strychnol, Verh. geg. Kali *W. Loebisch* u. *P. Schoop* 397 *R*.; spec. Gew. *T. Blunt* 838 *R*.; Zus. u. Lösl. des Citrats *F. Fischelick* 838 *P*.
- Strychninsulfosäure, Entst., Eig. *W. Loebisch* u. *P. Schoop* 30 *R*.
- t*-Succindimethylamid, Vorh. zu Salpetersäure *A. Franchimont* 13 *R*.
- s*-Succindimethylamid, Verh. zu Salpetersäure *ders.* 13 *R*.
- Succinimid, Uebf. in Chlorsuccinimid *G. Bender* 2273*b*.
- Succintetramethylamid, Verh. zu Salpetersäure *A. Franchimont* 13 *R*.
- Succinylobernsteinsäure, Nicht-entst. aus Dioxyterephthalsäure *F. Herrmann* 702*a*; *cf.* *ders.* 1174*a*; Mischkrystalle mit Chinondihydro-*p*-dicarbonsäureester *ders.* 2235*b*.; Ueberf. des Esters in Dioxychinon-dicarbonsäureäther *deh.* Salpetersäure *A. Hantzsch* u. *K. Loewy* 27*a*; *K. Loewy* 2385*b*.; Hydroxylamin-deriv., Ueberf. in Diamidoterephthalsäure *A. Baeyer* 429*a*.
- Succinylphenylhydrazin, Entst., Eig. *B. Hölte* 69 *R*.
- Sulfate, volumetrische Best. *H. Quantin* 796 *R*.
- Sulfohydrazylzimmtsäure, Entst. aus Benzylidinrhodaninsäure, Eig., Anal. *J. Ginsburg* und *G. Bondzynski* 123*a*.
- Sulfinsäuron, Oxydation der Ester von aromatischen zu Sulfonsäureestern *R. Otto* u. *A. Rössing* 1224*a*.
- Sulfobenzid, Uebf. in Diphenyl u. Phenol *deh.* schmelzendes Kali *R. Otto* 2425*b*.
- Sulfobenziddisulfosäure, Entst. aus Sulfobenzid, Eig., Salze, Chlorid, Amid, Uebf. in Diphenylsulfon *R. Otto* u. *A. Rössing* 3124*b*.
- Sulfobenzid-*m*-sulfosäure, Entst. aus Sulfobenzid, Eig., Salze, Chlorid, Aether, Uebf. in Phenylsulfon *R. Otto* 2418*b*.
- Sulfocyanursäure, Trimethyläther (Krystf.) *A. W. Hofmann* 2065*b*.; (Uebf. in Cyanursäuretriäthyläther) *ders.* 2075*b*.; Entstehung aus Cyanurchlorid, Salze, Aether, Uebf. in Cyanurdisulfid, Cyanurtrithioglycolsäure *P. Klason* 136 *R*.; in Melan *ders.* 340 *R*.
- Sulfoglycolsäure, Entst. u. Uebf. in Disulfidglycolsäure *J. Ginsburg* u. *S. Bondzynski* 115*a*.
- Sulfosäuron, Abspaltung der Sulfogruppe aus aromat. Verbindungen *deh.* überhitzten Wasserdampf *W. Kelbe* 92*a*.
- Sulfotoluid, Uebf. in *p*-Kresol u. Diphenyl *deh.* schmelzendes Kali *R. Otto* 2426*b*.
- Sumbulwurzel, Vork. von Angelicasäure *E. Schmidt* 705 *R*.

- Sylvanit von Offenbanya, Zus. L. *Sipöcz* 95 a.
- T.**
- Talg, spez. Gewicht bei 100° *Wolkenhaar* 370 R.; *E. Koenigs* 370 R.
- Tartranbenzamsäure, Entst., Eig. *H. Schiff* 296 R.
- Tartrandibenzamid, Entst., Eig. *ders.* 297 R.
- Tartrandibenzamsäure, Entst., Eig. *ders.* 296 R.
- Tartrylbenzamsäure, Entst. *ders.* 296 R.
- Tartryldibenzamidsäure, Entst., Eig. *ders.* 297 R.
- Tartryldibenzamsäure, Entst., Eig. *ders.* 296 R.
- Taurin Derin, *W. James* 601 R.
- Tellurbrochweinsteine, Entst., Eig. *D. Klein* 95 R; 537 R.
- Temperatur, Umwandlungs— bei chem. Zersetzung *J. van't Hoff* und *C. van Deventer* 2142 b; Einfluss auf den Wärmewerth der chemischen Verbindung *S. Pickering* 379 R.
- Tension, Apparat zur Best. *G. Kahlbaum* 2953 b.
- Terbium, Aequivalentgew. *Lecoq de Boisbaudran* 202 R.
- Terephtaldehyd, Uebf. in Hydrobenzamidtrialdehyd, Xylylidendiamin *H. Oppenheimer* 574 a; Uebf. in Benzofndialdehyd *ders.* 1814 a; Uebf. in Triphenylmethanaldehyd dech. Benzol *ders.* 2028 b; Darst. aus *p*-Xylol; Uebf. in Nitroterephtaldehyd, Terephtaldehydsäure, *p*-Aldehydzimmtsäure *W. Loew* 211 R.; Entst. *A. Colson* und *H. Gautier* 292 R.
- Terephtaldehydsäure, Entst.; Eig. Uebf. in Leukomalachitgrün-carbonsäure, *p*-Zimmtcarbonsäure *W. Loew* 212 R.
- Terephtalophenon, Dioxim *F. Münchmeyer* 154 a; Entst. aus Terephtalylchlorid; Uebf. in Dioxim *ders.* 1847 a; s. a. *p*-Phenylendiphenylketon.
- Terephtalsäure, Uebf. in Tetrahydroterephtalsäure *A. Baeyer* 431 a; Uebf. in Tetrahydroterephtalsäure, Hexahydroterephtalsäure *ders.* 1805 a.
- Terephtalylchlorid, Uebf. in Terephtalophenon; Einw. von Zinkäthyl *F. Münchmeyer* 1850 a.
- Terpentin, russisches, Eig. *C. Kingzell* 208 R.
- Terpentinöl, Einw. von Essigsäure *G. Bouchardat* u. *J. Lafont* 164 R.; Reactionen zum Nachweis *H. Hager* 184 R.; Uebf. in einatomige Alkohole, Terpilenol, Camphenol *G. Bouchardat* u. *J. Lafont* 209 R.; Einw. von Pikrinsäure *Lextreit* 237 R.; Uebf. in Nitroterpentin *L. Pesci* u. *C. Bertelli* 875 R.
- Terpilenol, Entst., Eig. *G. Bouchardat* u. *J. Lafont* 209 R.; inactives, Entst., Eig. *dies.* 698 R.
- Tetanin, Isolirung, Eig., Salze *L. Brieger* 3119 b.
- Tetraäthyldiamidodiphenyl-*p*-chlorphenylmethan, Entst. aus *p*-Chlorbenzaldehyd dech. Dimethylanilin, Eig., Anal., Uebf. in Farbstoff *A. Kaeswurm* 744 a.
- Tetraäthyldiamidodiphenyl-*p*-nitrophenylmethan, Entst. aus *p*-Nitrobenzaldehyd dech. Dimethylanilin, Eig., Anal., Kryst., Uebf. in Tetraäthyl-*p*-leukanilin, *p*-Acetamidomalachitgrün *ders.* 746 a.
- Tetraäthyl-*p*-dichlorbenzol, Entst., Eig. *Istrati* 63 R.
- Tetraäthyl-*p*-leukanilin, Entst. aus Tetraäthyldiamidodiphenyl-*p*-nitrophenylmethan *A. Kaeswurm* 747 a.
- Tetrabenzoylglucosamin, Entst.; Eig., Anal. *E. Baumann* 3220 b.
- Tetrabenzylsilicium, Eig., Kryst. *A. Polis* 1023 a.
- Tetrabromdichloranthracen, Entstehung, Eig. *W. Hammerschlag* 1107 a.

- β - Tetrabromhydrocamphon, Entst., Eig. *W. de la Royère* 438 R.
- Tetrabromnaphthalin, Entst. aus Dibromnaphthalintetrabromid *J. Guareschi* 554 R.; isomer, Entst. *ders.* 555 R.
- Tetrabromnaphthochinon, Entst. aus Tetrabromnaphthalin *J. Guareschi* 555 R.
- Tetrabromquercitrin s. a. *J. Herzog* 27 R.
- Tetrabromthiophthen, Entst. aus Thiophthen; Eig., Anal. *A. Biedermann* u. *P. Jacobson* 2447 b.
- Tetracalciumphosphat *E. Jensch* 3093 b.
- Tetrachloräthyläther, Entst., Eig. *L. Godefroy* 293 R.;
- 1, 2, 4, 5 - Tetrachlor - 3 - amidopyridin, Entst. aus Glutazin; Eig., Anal.; Uebf. in Trichloräthoxyamidopyridin, Dichloräthoxyamidopyridin *H. Stokes* u. *H. v. Pechmann* 2713 b.
- Tetrachloranthracen, Entst. aus Dichloranthracentetrachlorid, Eig., Uebf. in Dichloranthrachinon *W. Hammerschlag* 1108 a.
- Tetrachlordiphtalyl, Entst. aus Tetrachlorphtalid, Eig. *C. Graebe* u. *P. Guye* 695 R.
- ω -Tetrachlordurol, Entst. *A. Colson* u. *H. Gautier* 396 R.
- Tetrachlorhydrochinon Methyläthyläther *F. Fiala* 140 R.
- Tetrachlornaphthochinon, Uebf. in Trichloroxynaphthochinon *A. Claus* 1141 a; Uebf. in β -Heptachlornaphthalin *A. Claus* u. *C. Wenzlik* 1165 a.
- Tetrachloroxynaphthochinon, Entst. aus β -Pentachlornaphthochinon, Eig., Anal., Anilid *ders.* 1168 a.
- Tetrachlorphtalid, Uebf. in Tetrachlordiphtalyl *C. Graebe* u. *P. Guye* 695 R.
- Tetrachlorthiophentetrachlorid, Entst. aus Jodthiophen, Eig. *C. Willgerodt* 138 R.
- Tetrachlor-*m*-xylol, Entst., Uebf. in Isophthalaldehyd *A. Colson* u. *H. Gautier* 292 R.
- Tetrahydro- α -äthylchinolin, Entst., Eig., Anal., Salze *L. Reher* 2998 b.
- Tetrahydro- γ -äthylchinolin, Entst., Eig. *ders.* 3000 b.
- Tetrahydrocarbostyryl, Entst. aus Carbostyryl *L. Knorr* u. *C. Klotz* 3302 b.
- Tetrahydrochinolindibromid, Entst. *W. Endemann* 26 R.
- Tetrahydroisophthalsäure, Entst. aus Isophthalsäure, Eig., Salz, Dimethyläther *A. Baeyer* 1306 a.
- Tetrahydrolepidin, Entst. aus Oxylepidin *L. Knorr* u. *C. Klotz* 3301 b.
- Tetrahydromethyllepidin, Entst. aus Methyllepidin, Eig., Anal. *ders.* 3302 b.
- Tetrahydropapaverin, Entst., Eig., Salze *G. Goldschmidt* 759 R.
- Tetrahydro- α -phenylechinolin, Entst., Eig., Anal. *O. Doebner* u. *W. v. Miller* 1198 a.
- Tetrahydropicolin, Entst. aus ω -Brombutylketon *A. Lipp* 2843 b.
- Tetrahydroterephthalsäure, Entst., Eig. *A. Baeyer* 431 a; Entstehung aus Terephthalsäure dch. Natriumamalgam; Eig., Anal., Dimethyläther; Uebf. in Dibromhexahydroterephthalsäure *ders.* 1805 b.
- Tetrahydrothiophendicarbonsäure, Entst., Eig., Anal., Salze *F. Ernst* 3275 b.
- Tetraiodpyrrol, Darst. *G. Ciamician* u. *P. Silber* 327 P.
- Tetramethoxyindigcarbonsäure, Eig., Anal. *C. Liebermann* 353 a.
- Tetramethylbenzol, 1, 2, 3, 4, Entst. aus Brom-*ps*-cumol, Eig., Anal. *W. Kelbe* u. *K. Pathe* 1552 a, s. a. Prehnitol.
- Tetramethylbenzolsulfosäure (1, 2, 3, 4) Natriumsalz, Amid, Uebf. in Tetramethylbenzol *ders.* 1552 a.

- Tetramethylchinolin, Entst. aus *m*-Xylidin dch. Aceton, Eig., Salze *J. Levin* u. *P. Riehm* 1394 a.
- Tetramethyldiamidobenzophenon, Entst. aus Methylviolett *H. Wichelhaus* 109 a; Uebf. in Oxim *F. Münchmeyer* 1852 a.
- Tetramethyldiamidodiphenyl-*p*-chlorphenylmethan, Entst. aus *p*-Chlorbenzaldehyd dch. Dimethylanilin, Eig., Anal., Salze, Uebf. in Farbstoff *A. Kaeswurm* 742 a.
- Tetramethyldiamidothio keton, Entst. aus Dimethylanilin, Eig. *A. Kern* 889 P.
- Tetramethylen carbonsäure, Zers. des Kalksalzes, Uebf. in Ditetramethylenketon, Acetyltetramethylen *H. Colman* u. *W. Perkin* (jun.) 3110 b.
- Tetramethylen diamin, Entst. aus Aethylencyanür, Eig., Anal., Salze *A. Ladenburg* 780 a.
- Tetramethylen dicarbon säure, Entst. aus Malonsäure dch. Aethylenbromid, Eig., Anal., Salze, Anhydrid *W. H. Perkin* (jun.) 2042 b.
- Tetramethylen-(1, 1, 2, 2)-tetracarbon säure, Entst. aus Butan- ω_2 - ω_2 -tetracarbon säure, Eig., Anal., Uebf. in Tetramethylen dicarbon säure *W. Perkin* (jun.) 2041 b.
- Tetramethyl-*p*-phenylen diamin, Anwendg. als Reagens auf activen Sauerstoff *C. Wurster* 3195 b.
- Tetranitro dimethylazobenzol, Entst. aus Dimethylanilin *K. Mertens* 2127 a.
- Tetranitrophenylsilicium, Entst. aus Tetraphenylsilicium. Eig., Anal. *A. Polis* 1016 a.
- Tetraoxyanthrachinon, 2 isomere, Entst. aus Gallussäure dch. *m*-Oxybenzoësäure, Eig., Anal., Acetylderiv. *S. Noah* 2337 b.
- Tetraoxybenzol, Entst. aus Tetraoxyterephthalsäure, Eig., Salze *K. Loewy* 2391 b.
- Tetraoxyterephthalsäure, Aether, Entst. aus Dioxychinon terephthalsäure, Salze, Uebf. in Tetraoxybenzol *ders.* 2389 b.
- Tetraphenylsilicium, Darst., Eig., Kryst., Uebf. in Trisilicobenzoylkieselsäure, Tetranitrophenylsilicium, Triphenylsiliciumchlorid, Diphenylsiliciumchlorid *A. Polis* 1013 a.
- Tetrathionsäure, Best. dch. Wasserstoffhyperoxyd *S. Eliasberg* 322 a.
- m*-Tetratolylsilicium, Entst. aus *m*-Bromtoluol, Eig., Anal., Kryst. *A. Polis* 1021 a.
- p*-Tetratolylsilicium, Eig., Kryst. *ders.* 1019 a.
- m*-Tetrazobenzol, Entst. aus *m*-Phenylen diamin, Salze, Einw. von Phenylen diamin, β -Naphtholdisulfosäure *P. Griess* 317 a.
- p*-Tetrazobenzol, Entst. aus *p*-Phenylen diamin, Uebf. in *p*-Didiazobenzolimid *ders.* 319 a.
- Tetrazodiphenyl naphthionsäure, Entst. aus Benzidin *M. Lange* 1697 a, *C. Martius* 1755 a.
- Tetrazoditolyl, Uebf. in blaue u. violette Farbstoffe dch. Naphtole u. Sulfosäuren *Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.* 422 P.; Uebf. in Azofarbstoffe dch. α - u. β -Naphtylamin oder deren Sulfosäuren *Actiengesellschaft für Anilinfabrikation* 473 P.
- m*-Tetrazonitrophenol, Entst. aus *m*-Diamidonitrophenol, Platinsalz *P. Griess* 318 a.
- Textilfasern, Bleichverfahren *H. Vessier* u. *A. Wilbaur* 226 P.
- Thallin, Wirkung auf thierischen Organismus *N. Tschistowitsch* 579 R., auf Fäulnis u. Gährung *H. Schulz* 579 R.
- Thallium, Nachweis u. Best. in Gegenwart von Blei *F. Werner* 220 R.
- Thebain. Verh. geg. Jodwasserstoff, Verh. des Methyljodids geg. Silberoxyd *W. Howard* u. *W. Roser* 1596 a.
- Theer, Destillirblase *H. W. Fenner* 223 P.

- Thooröle, Destillation, Zersetzung, Reinigung *H. Hirtzel* 121 P.
- Thermochemie, neues Gesetz *G. Becker* 195 R.
- Thermochemische Untersuchungen *J. Thomsen* 77 R.
- Thermometer, mit Schwefelsäurefüllung *F. Müller* 2175 b.
- Thermoregulator, *G. Kahlbaum* 2860 b; mit elektrischem Glockensignal *A. Kalecsinsky* 631 R.; für niedrige Temperatur. *F. Dajert* 669 R.
- Thiacetsäure, Einw. auf Aldehyd *J. Bongartz* 1934 b; Uebf. in Aethylnyltrisulfid *ders.* 2182 b.
- Thialdin, rhodanwasserstoffsäures Salz, Uebf. in γ -Trithioaldehyd, Dithioaldehyd-*i*-sulfocyanwasserstoffsäure, Thioaldehyd *W. Marckwald* 1826 a.
- Thiönylacrylsäure, Entst. a. Thiophenolaldehyd, Eig., Anal., Salze *A. Biedermann* 1855 a.
- Thiönylalkohol, Entst. a. Thiophenolaldehyd, Eig., Anal., *ders.* 639 a.
- Thiönylamidoessigsäure, Entst. aus Thiönylglyoxylsäure, Eig., Anal., Salze *W. Bradley* 2122 b.
- Thiönylessigsäure, Entst. aus Thiönylglycolsäure *F. Ernst* 3281 b.
- Thiönylglycolsäure, Entsteh. aus Thiönylglyoxylsäure, Eig., Anal. *ders.* 3281 b.
- Thiönylglyoxylsäure, Eig., Salze, Aether, Amid. Phenylhydrazinderiv., *i*-Nitrosoverb. *W. Bradley* 2115 b.
- Thiönylhexylketon, Entsteh. aus Thiophen. Eig., Anal., Oxim *E. Schleicher* 664 a.
- Thiönylmercaptan, Entst. aus Thiophenolaldehyd, Eig., Anal., Uebf. in Azofarbstoffe dch. Diazobenzolchlorid *A. Biedermann* 1615 a.
- Thierkohle, Einfluss der Temperatur auf Absorptionsföh. *O. Moszeick* 434 R.
- Thieröl, Isolirung von Pyrrol *G. Ciamician* u. *M. Dennstedt* 173 a.
- Thioacetaldehyd, Uebf. in Methylthialdin *W. Marckwald* 2378 b.
- Thioacetanilid, Darst., Uebf. in Aethenylamidophenylmercaptan *P. Jacobson* 1071 a.
- Thioaldehyd, Entst. aus Thialdin, Eig., Anal. *W. Marckwald* 1830 a.
- o*-Thioameisensäure, Ueberf. in Diäthylsulfomethan *E. Baumann* 2811 b.
- Thioammelin, Entst., Eig., Salze, *P. Klason* 341 R.
- β -Thiobenzaldehyd, Uebf. in Thiobenzanilid, Benzenylamidophenylmercaptan *P. Jacobson* 1067 a.
- Thiobenzamid, Uebf. in Benzenylamidoxim durch Hydroxylamin *F. Tiemann* 1668 b; Einw. auf Chloral, Butylchloral *M. Spica* 822 R.
- Thiobenzanilid, Uebf. in Benzenylamidophenylmercaptan *P. Jacobson* 1068 a; Uebf. in Benzenylanilidoxim *H. Müller* 1669 b.
- Thiobenzolsulfosäure, Verseifung der Ester dch. Kaliumsulfid *R. Otto* u. *A. Rössing* 3131 b.
- Thiobiuret, Entst. aus Amidocyan säure, Eig., Anal. *A. Wunderlich* 452 a.
- Thiocarbanilid, Schmp., Krystallförm. *S. Losanitsch* 1821 a.
- Thiocumarin, Entst. aus Cumarin, Eig., Anal., Uebf. in Cumaroxim *F. Tiemann* 1161 a.
- α -Thiodibuttersäure, Entst. aus Brombuttersäureäther, Eig. *J. Lovén* 135 R.
- Thiodi-*i*-buttersäure, Entst., Eig., *ders.* 135 R.
- Thiodiglycolchlorid, Entst., Eig. *V. Meyer* 3260 b.
- Thio- β -dinaphtylamin, Entst. aus Dinaphtylamin, Eig., Anal., Uebf. in β -Dinaphtylcarbazol, Oxydinaphtylamin *C. Ris* 2241 b.
- Thiodiphenylamin, Entsteh. aus *o*-Amidophenylmercaptan *A. Bernthsen* 3255 b; Uebf. in Farbstoff dch.

- Tetraalkyldiamidobenzophenon und Phosphoroxychlorid *Badische Anilin- u. Sodafabrik* 640 P.
- Thiodi-*i*-valeriansäure, Entsteh., Eig. *J. Lovén* 136 R.
- Thio-*m*-formaldehyd, Entsteh., aus Hexamethylenamin *A. Wohl* 2345b.
- Thioglycolsäure, Einw. von Aldehyden, Ketone, Ketonsäuren *J. Bongartz* 1931b.
- Thioharnstoff, Uebf. in Imidocarbamin- β -thiomilchsäure deh. β -Jodpropionsäure *R. Andreasch* 15 R.; Condens. mit Acetessigäther *R. Behrend* 220a; Einw. auf Trichlormethylsulfochlorid *G. Mc. Gowan* 245 R.; Einw. von alkohol. Kali *A. Haller* 338 R.; Condens. mit Acetessigäther *R. List* 825 R.
- Thiokrokonsäure, Entsteh. a. Krokonsäure, Eig., Anal. *R. Nietzki* und *T. Benckiser* 299 a.
- Thiomethyluracil, Entsteh., Eig., Deriv. *R. List* 825 R.
- Thiomethyluracillessigäther, Entsteh., Eig. *ders.* 825 R.
- β -Thiomilchsäure, Entsteh. aus Propion- β -sulfoäure *T. Rosenthal* 392 R.
- Thionaphten, Entsteh. aus Thiophen-aldehyd deh. Bernsteinsäure, Eig. *V. Meyer* 1432a.
- Thio- α -naphtol, Entsteh., Eig. *Dahl & Co.* 639 P.
- Thio- β -naphtol, Entsteh., Eig. *ders.* 639 P.
- Thiophen, Studien *V. Meyer* 628a; Uebf. in Acetothiophen, Thiophen-aldehyd *F. Muhlert* 633a, in Trichlorthiophen *J. Rosenberg* 650a; Uebf. in *i*-Propylthiophen, Eig., Anal. *E. Schleicher* 672a, in *i*-Butyrothiënon, Propiothiënon *K. Krekeler* 647a; Uebf. in Diphenylthiënylmethan deh. Benzhydrol *L. Levi* 1624a.
- Thiophen-aldehyd, Entsteh. aus Acetothiënon, Uebf. in Thiënylalkohol *A. Biedermann* 638a; Uebf. in Thionaphten *V. Meyer* 1432a; Uebf. in Oxythionaphten *A. Biedermann* 1618a; Eig., Oxim Uebf. in Thiënylacrylsäure *ders.* 1853a.
- Thiophondicarbonsäure, Entsteh. a. Dicyanthiophen, Aether *H. Jaeckel* 191a; Uebf. in Tetrahydrothiophendicarbonsäure *F. Ernst* 3274b.
- Thiophendisulfosäure, isomer., Entsteh., Eig., Salze, Uebf. in Thiophendisulfochlorid, Thiophendisulfamid, Dicyanthiophen *H. Jaeckel* 184a; Kupfersalz, Silbersalz *ders.* 1066a.
- Thiophenphenylketon, Entsteh., Eig., Anal., Oxim *F. Ernst* 3280b.
- α -Thiophensäure, sog. Beziehungen zu den beiden normalen Carbonsäuren des Thiophens *V. Meyer* 833 R.
- β -Thiophensäure, Entsteh. a. β -Aethylthiophen, Amid, Harnstoffderivat *A. Damsky* 3284b.
- Thiophensulfosäure, Darst., Uebf. in Thiënylmercaptan *A. Biedermann* 1615a.
- Thiophentolyketon, Entsteh., Eig., Anal., Oxim *F. Ernst* 3279b.
- β -Thiophenylbuttersäure, Entsteh. aus Dithiophenylbuttersäure, Eig., Anal., Salze; Uebf. in Thiophenylpropylen *R. Escales* u. *E. Baumann* 1791a.
- β -Thiophenylpropylen, Entsteh. aus Thiophenylbuttersäure, Eig., Anal. *R. Escales* u. *E. Baumann* 1782a.
- Thiophen, Entsteh. aus Citronensäure deh. Phosphortrisulfid, Eig., Anal., Uebf. in Tetrabromthiophen *A. Biedermann* u. *P. Jacobson* 2445b.
- Thiotenol, Entsteh. aus Lävulinsäure, Eig., Anal., Acetylderiv., Uebf. in Thiotolen *W. Kues* und *C. Paal* 555a.
- Thiotolen, Entsteh. aus Thiotenol *ders.* 556a.
- γ -Thiotolen, Uebf. in Thiotolensäure *R. Demuth* 679a; Uebf. in isomeres Thioxen *ders.* 1857a.
- Thiotolensäure, isomer., Entsteh. aus

- γ -Thiotolen, Eig., Anal., Salze *ders.* 679 a.
- β -Thiotolensäure, Entst. aus Jodthiotolen dch. Chlorkohlensäureäther, Eig., Anal., Salze *L. Levi* 656 a.
- γ -Thiotolensäure, Entst. aus Jod- γ -thiotolen, Eig., Anal., Salze, Chlorid, Amid *ders.* 657 a.
- Thio-*p*-toluidin, Uebf. in Azofarbstoffe dch. Naphtol- u. Naphtylaminsulfosäuren *Dahl & Co.* 74 P.; isomer, Eig., Uebf. in Azofarbstoffe *ders.* 639 P.
- Thioxen, isomer, Entst. aus β -Thiotolen, Eig., Anal. *R. Demuth* 1857 a.
- Thon, Vorkommen von Ceritoxyd, Yttererde, Beryllerde, Chlorammonium in diluvialem *J. Strohecker* 133 R., *C. Blomstrand* 389 R.
- Thonerde, Best. *K. Bayer* 38 R.; Best. *W. Dyer* 220 R.; *E. Jones* 221 R.; *R. Atkinson* 221 R.; Best. in Phosphaten u. Düngern *R. Thomson* 413 R.; Best. neben Eisenoxyd *E. Donath* u. *R. Jeller* 629 R.; Best. dch. Titration *K. Bayer* 629 R.
- Thoriumphosphat, Doppelsalz mit Kaliumphosphat *L. Troost* u. *L. Ouvrard* 659 R.
- Thymen, Einw. von Pikrinsäure *Lextreit* 237 R.
- Thymochinon, Einw. von Salzsäure, Uebf. in Farbstoff *J. Sutkowski* 2314 b.
- Thymol, Const. der Propylgruppe *O. Widman* 245 a; Verh. des Aethyläthers b. Erhitzen *F. Bamberger* 1820 a; Uebf. in Thymooyxycuminsäure *B. Heymann* u. *W. Koenigs* 3309 b; Erstarrungserniedrigung dch. gelöste Stoffe *F. Raoult* 477 R.
- Thymooyxycuminsäure, Entst. aus Thymol *B. Heymann* u. *W. Koenigs* 3309 b.
- Thymyläthylcarbonat, Entsteh., Eig., Uebf. in Dithymylcarbonat *G. Bender* 2268 b.
- Tiglinaldehyd, Entst. aus Acetaldehyd dch. Propionaldehyd u. Natriumacetat, Uebf. in Tiglinalkohol *A. Lieben* u. *S. Zeisel* 394 R.
- Titan, Trennung von Aluminium, sowie von Eisen *F. Gooch* 117 R.
- Titandisulfid, Entst., Eig. *O. v. d. Pfordten* 666 R.
- Titansäure, Verbdg. mit Phosphorsäure *P. Hautefeuille* u. *J. Margottet* 387 R.; Baryumsalz, Strontiumsalz *L. Bourgeois* 667 R.
- Titansulfid, Entst., Eig. *O. v. d. Pfordten* 666 R.
- Tolidindisulfosäure, s. a. *F. Bender* u. *G. Schultz* 3235 b.
- o*-Tolilbenzenylmalonsäure, Ester, Entst. aus Benzoyl-*o*-toluidimidchlorid, Eig., Anal. *F. Just* 986 a; Uebf. in α -Phenyl- β -carboxy- γ -oxy-*o*-toluchinolin *ders.* 1545 a.
- m*-Tolilbenzenylmalonsäure, Ester, Entst. *ders.* 986 a.
- p*-Tolilbenzenylmalonsäure, Entst. aus Benzoyl-*p*-toluidimidchlorid *F. Just* 985 a; Uebf. in α -Phenyl- β -carboxy- γ -oxy-*p*-toluchinolin *ders.* 1542 a.
- p*-Tolilbenzoïn, Entst., Eig. *K. Voigt* 595 R.
- Tolubenzaldehydin, Entst. aus Anhydrobenzoyldiamidotoluol dch. Benzylchlorid, Const. *O. Hinsberg* 2026 b.
- m*-Toluchinolin, Salze; Uebf. in Chinolincarbonsäure *Zd. Skraup* u. *P. Brunner* 442 R.
- o*-Toluidin, Einw. von Perchlormethylmercaptan *B. Rathke* 396 a; Trennung von *p*-Toluidin Phosphat *L. Levy* 1717 a, 2728 b; *A. Wülfing* 2132 b; Einw. auf Hydrochinon u. Resorcin *M. Philip* 596 R.; Einw. von Aethylenbromid, Oxalsäureäther, Uebf. in Indol *J. Mauthner* u. *W. Suida* 751 R.
- p*-Toluidin, Einw. von Perchlormethylmercaptan *B. Rathke* 396 a; Uebf. in isomeres Thio-*p*-toluidin *Dahl & Co.* 639 P.; Trennung von

- o*-Toluidin *L. Lewy* 1717*b*; *A. Wül-
fing* 2132*b*; *L. Lewy* 2728*b*; Uebf.
in Dichlor-*p*-rosanilin deh. *o*-Chlor-
anilin *K. Heumann* u. *T. Heidlberg*
1990*b*; Trennung von *o*-Toluidin,
Phosphat *L. Lewy* 1717*a*; *A. Wül-
fing* 2132*b*; *L. Lewy* 2728*b*; Uebf.
in Citrotoluid, Citrotoluidsäure *J.
Gill* 2352*b*; Darst. aus *p*-Nitroben-
zylchlorid *C. Rudolph* 73 *P.*; Pikrat
A. Smolka 144 *R.*; Einw. auf Re-
sorcin u. Hydrochinon *A. Hatschek*
u. *A. Zega* 246 *R.*
- p*-Toluidinsulfosäure, Trennung
der isomeren *E. Schneider* 838 *R.*
- α -*o*-Toluido- α -cyanpropion-
säure, Aether, Entst. aus Pyro-
traubensäure, Eig., Anal. *G. Gerson*
2965*b*.
- α -*p*-Toluido- α -cyanpropion-
säure, Aether, Entst., Eig., Anal.
ders. 2966*b*.
- o*-Toluidopropionsäure, Entst.,
Eig. *ders.* 2966*b*.
- o*-Toluido-*i*-succinaminsäure,
Aether, Entst., Eig. *ders.* 2965*b*.
- Toluidylmelamin, Entst. aus Toluy-
lendiamin deh. Cyanurechlorid *H.
Fries* 2059*b*.
- p*-Tolunitril, Uebf. in *p*-Homoben-
zenylamidoxim *L. Schubart* 1487*a*.
- Toluol-*o*-azodimethylanilin-*p*-
azophenol, Entst., Eig. *O. Wallach*
697 *R.*
- Toluol-*o*-azodimethylanilin-*p*-
azo- β -naphthol, Entst., Eig. *ders.*
697 *R.*
- o*-Toluol- α -azo- α -naphthol, Ent-
steh., Eig., Anal., Aether *Th. Zincke*
u. *F. Rathgen* 2488*b*.
- p*-Toluol- α -azo- α -naphthol, Ent-
steh., Eig., Anal., Salze, Aether *dies.*
2486*b*.
- o*-Toluol- α -azo- β -naphthol, Ent-
steh., Eig., Anal. *dies.* 2491*b*.
- p*-Toluol- α -azo- β -naphthol, Ent-
steh., Eig., Anal., Dibromid *dies.*
2490*b*.
- Toluol-*p*-diazocconiin, Entst., Eig.
O. Wallach 752 *R.*
- Toluol-*o*-diazopiperidin, Entst.,
Eig. *ders.* 752 *R.*
- Toluol-*p*-diazopiperidin, Entst.,
Eig. *ders.* 752 *R.*
- Toluoldisulfosäure, 2 isomere aus
Toluol-*m*-sulfosäure *P. Klason* 2887*b*.
- γ -Toluoldisulfosäure, s. a. *ders.*
2889*b*.
- p*-Toluolphthaloylsäure, Uebf. in
p-Tolylphthalid *L. Gresly* 686 *R.*
- o*-Toluolsulfamid, Uebf. in Ben-
zoösulfamidsäure *W. Noyes* 690 *R.*
- p*-Toluolsulfinsäure, Oxydation zu
p-Toluolsulfosäure *R. Otto* u. *A.
Rössing* 1226*a*; Uebf. in Tolylsul-
fonaceton *R. Otto* 1643*a*.
- Toluol *m*-sulfosäure, Uebf. in
Toluoldisulfosäure *P. Klason* 2887*b*;
Salze, Chlorid, Amid, Sulfhydrat *K.
Vallin* 2951*b*.
- p*-Toluolsulfosäure, Phenyläther
(Entst., Eig., Krystfrm.), Kalium-
salz (Krystfrm.), Chloranhydrid
(Krystfrm.) *R. Otto* 1833*a*.
- p*-Toluylo-*o*-benzoösäure, Uebf.
in β -Methylanthrachinon *K. Ells*
342 *R.*
- Toluylendiamidocyanurechlorid,
Entst., Eig., Anal. *H. Fries* 2058*b*.
- m-p*-Toluylendiamin, Uebf. in
Methyltoluchinoxalin, Isatylentol-
luchinoxalin *O. Hinsberg* 485*a*; Uebf.
in Methylphenazin *V. Merz* 725*a*;
Ueberf. in Naphtylentoluchinoxalin
deh. β -Naphthol *O. Witt* 917*a*; Acetyl-
derivat, Ueberf. in Azimidotoluol
P. Boessneck 1757*a*; Uebf. in Aethe-
nyltoluylendiamin durch Acetessig-
äther *O. Witt* 2977*b*; Ueberführung
in Toluylenroth durch Nitroso-
dimethylanilin, *p*-Phenylendiamin
A. Bernthsen 2605*b*; Ueberführung
in Carbo-*o*-toluylendiphenyltetramin,
Carbo-*o*-toluylendi-*p*-tolyltetramin
C. Dahm u. *K. Gasiorowski* 3057*b*.
- Toluylendiamindifurfurdiani-

- lin. Entst., Chlorhydrat *H. Schiff* 848a.
- m*-Toluyldiisocyanensäure, Entsteh., Eig. *L. Snape* 349 R.
- Toluylenroth, Bildung u. Zersetzung *A. Bernthsen* 2601b.
- o*-Toluylsäure, Entst. aus Phtalid *S. Racine* 778a.
- p*-Tolyläthylcarbonat, Uebf. in *p*-Ditolylcarbonat *G. Bender* 2268b, 2919b.
- p*-Tolylbenzyläthylamidin, Entst. aus Acetyl-*o*-nitrobenzyl-*p*-toluidin, Eig., Anal. *E. Lellmann* u. *C. Stüchel* 1610a.
- p*-Tolyldiphenylmethancarbonsäure, Entst. aus *p*-Tolylphtalid *L. Gresly* 687 R.
- p*-Tolylmethylketon, Entst. aus Cymol., Siedep., Dibromid., Oxim., Phenylhydrazinverbdg. *O. Widman* u. *J. Bladin* 587a; Entst. aus Toluol, Eig., *A. Claus* 234a.
- m*-Tolylmethyloxychinizin, Entst. aus Hydrazotoluol dech. Acetessigäther, Eig., Anal. *H. v. Perger* 2141b.
- m*-Tolylmethyloxychinizincarbonsäure, Entst., Eig. *ders.* 2142b.
- p*-Tolylphtalid, Entst. aus Toluolphtaloylsäure *L. Gresly* 686 R.; Uebf. in Tolyldiphenylmethancarbonsäure *ders.* 687 R.
- Tolylsulfonaceton, Entst. aus Toluolsulfinsäure, Uebf. in Ditolylsulfonaceton *R. Otto* 1643a.
- p*-Tolylsulfiothiosäure, Verseifung des Tolyläthers *R. Otto* u. *A. Rössing* 1240a; des Äthyläthers *ders.* 1241a.
- Topinambur, Ueberf. in Traubenzucker dech. Schweflige Säure *Champy & Fils* 642 P.
- Toxische Wirkung der Alkalisalze *C. Richet* 106 R.
- Trass, Darst. von künstl. aus Sand od. Sandstein dech. Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat *H. Frühling* 517 R.
- Traubensäure, Spaltung der dech. Ausgleich optisch inactiven Verbdg. dech. atmosphärischen Staub *S. Bichat* 210 R., *G. Wyrouboff* 210 R., *J. Joubert* 239 R.; Spaltung von Natrium-Ammonium- u. Natrium-Kaliumsalz *G. Wyrouboff* 300 R., *E. Bichat* 300 R.
- Traubenzucker, Benzoesäureäther *E. Baumann* 3219b; Einw. von Schwefelsäure b. verschiedenen Temperaturen *M. Hönig* u. *S. Schubert* 748 R.; Darst. mit Salpetersäure *A. Seyberlich* 863 P.
- Triäthylcarbinol, Entst. aus Diäthylketon dech. Äthyljodid u. Zink *S. Baratjew* u. *A. Saytzev* 60 R.
- Triäthylcyanursäureäther, Entsteh. aus Trimethyläther *A. W. Hofmann* 2074b.
- Triäthyl-*i*-cyanursäureäther, Krystfm. *ders.* 2076b.
- Triäthyl-*p*-dichlorbenzol, Entst., Eig. *Istrati* 63 R.
- Triäthyltrisulfid, Entsteh. aus Äthylbromid, Uebf. in Diäthylendisulfid *W. Mansfeld* 696a.
- Triäthylsulfimbromid, Entst. aus Äthylsulfid dech. Bromäthyl b. gewönl. Temp. *R. Otto* u. *A. Rössing* 1839a.
- Triäthyl-1,2,4-trichlorbenzol, Entst., Eig. *Istrati* 63 R.
- Triamidobenzol, Darst., Uebf. in Amidochinoxalin *O. Hinsberg* 1253a.
- Triamidotriphenylamin, Salze, Ueberf. in Hexamethyltriamidotriphenylamin *C. Heydrich* 758a.
- Triamidotriphenylarsin, Entsteh. aus Trinitrotriphenylarsinhydroxyd, Eig., Anal., Salze, Acetylderiv. *B. Philips* 1034a.
- Tribenzoëin, Darst., Vorh. im thierischen Organismus *M. Nencki* 609 R.
- Tribenzylamin, Einw. von Natrium *C. Jackson* u. *J. Wing* 900a.; Ammoniumjodid, Ammoniumhydroxyd,

- Aethylammoniumjodid, *i*-Propylammoniumjodid, Uebf. in Trinitrotribenzylamin *A. Marquardt* 1027 *a*.
- Tribenzylarsin, Entst., Eig., Deriv. *A. Michaelis* u. *U. Paetow* 445 *R*.
- Tribenzylhydroxylamin, Entst. aus Dibenzylhydroxylamin, Eig., Anal., Salze *F. Walder* 1631 *a*.
- Tribrombenzol, Entst. deli. Anwendg. v. Eisenchlorid *A. Scheufelen* 96 *R*.
- Tribrombenzolsulfosäure, Darst. von Anhydrid, Eig., Anal., Chlorid *J. Rosenberg* 654 *a*.
- Tribromchinolin, Entst. aus Chinolin-*o*-Sulfosäure *A. Claus* u. *P. Küttner* 2883 *b*; isomer, Entst. aus *p*- γ -Dibromchinolin, Eig., Anal. *dies.* 2885 *b*.
- Tribrom-*m-i*-cymenol, Entst. aus *m-i*-Cymenol, Eig. *J. Jesurun* 1414 *a*.
- Tribromfurfuran, Entst., *H. Hill* u. *C. Sanger* 242 *R*.
- Tribromhemolithol, Entst., Eig. *O. Jacobsen* 2517 *b*.
- β -Tribromhydrozimmtsäure, dritte isomere, Entst. aus β -Bromzimmtsäure *A. Michael* u. *G. Browne* 1380 *a*, s. a. *E. Erlenmeyer* 1936 *b*.
- α -Tribromjodbenzoljodidchlorid, Entst., Eig. *C. Willgerodt* 140 *R*.
- Tribrom-*m*-kresol, Entst., Eig. *E. Werner* 866 *R*.
- ω -Tribrommesitylen, Entst., Eig. *M. Colson* 25 *R*.
- Tribromnitroanthranilsäure, Entst., Eig. *R. Dorsch* 66 *R*.
- Tribrom-*m*-oxybenzoesäure, Entsteh., Eig., Neutralisationswärme *E. Werner* 866 *R*.
- Tribromphloroglucin, Entst., Eig., Acetylderiv. *J. Herzig* 28 *R*.
- Tribrompyroschleimsäure, Entst., Eig., Salze, Aethyläther *H. Hill* u. *C. Sanger* 243 *R*.
- Tribromquercetin, s. a. *J. Herzig* 27 *R*.
- Tribromxylol, Entst., Ueberf. in *p*-Oxymethylbenzaldehyd *W. Loew* 211 *R*.
- Trichloracetnitril, Darst. des polymeren, Uebf. in Amidodipercblormethylcyanidine, Diamidocyanursäure *A. Weddige* 67 *R*.
- Trichloräthyläther, Entst., Eig. *A. Godefroy* 293 *a*.
- Trichlor-*p*-amidophenol, Diazoverbdg., Uebf. in Trichlorphenol, Trichlorjodphenol *F. Lampert* 344 *R*.
- 1, 2, 5-Trichlor-3-amidopyridin, Entst. aus Glutacin, Eig., Anal. *H. Stokes* u. *H. v. Pechmann* 2712 *b*.
- Trichlorbuttersäure, lähmende Wirkung auf nervöse Centralorgane *H. Mayer* 776 *R*.
- Trichloroessigsäure, Bildung des Aethyläthers *M. Clermont* 5 *R*; Uebf. in Triphenylessigsäure *K. Elbs* u. *E. Tülle* 23 *R*, lähmende Wirkung auf nervöse Centralorgane *H. Mayer* 776 *R*.
- Trichlorhydroxyäthylen, Entst. aus Essigsäureäther *A. Michael* 846 *a*.
- ω -Trichlormesitylen, Entstehg., Eig. *M. Colson* 25 *R*.
- Trichlornaphtalin, Entst. aus α -Naphtoldisulfosäure *A. Claus* u. *P. Mielcke* 1183 *a*; Entst. aus Naphtol- β -disulfosäure, Eig., Anal., Uebf. in Dichlorphtalsäure, Trichlornaphtochinin *A. Claus* u. *O. Schmitt* 3174 *b*.
- Trichlor-*p*-nitrophenol, Entsteh., Aether *F. Lampert* 344 *R*.
- Trichlornitrothiophen, Entsteh., Eig., Anal. *J. Rosenberg* 651 *a*.
- 1, 2, 4-Trichlor-5-oxy-3-amidopyridin, Entst. aus Glutazin, Eig., Anal., Salze, Aethoxyderiv. *H. Stokes* u. *H. v. Pechmann* 2712 *b*.
- Trichloroxynaphtochinon, Entst. aus Tetrachlornaphtochinon, Eig., Anal., Anilid, *o*-Toluidid, *p*-Toluidid *A. Claus* 1141 *a*.

- Trichlorphonetol, Eig., *F. Lampert* 344 R.
- Trichlorpyridin, Entst. *E. Seyffert* 707 R.
- Trichlorthiophen, Entst. aus Thiophen, Eig., Anal., Ueberführg. in Trichlorthiophensulfosäureanhydrid, Trichlornitrothiophen *J. Rosenberg* 650a.
- Trichlorthiophensulfosäureanhydrid, Entst., Eig., Anal. *ders.* 651a.
- Trichlortrimethyl-*i*-cyanursäure, Entst. aus Trimethyl-*i*-cyanursäure, Anal., Eig. *A. W. Hofmann* 2088b.
- o*-Trichlortriphenylrosanilin, Entst. aus *p*-Rosanilin dch. *o*-Chloranilin *K. Heumann* u. *T. Heidlberg* 1992b.
- m*-Trichlortriphenyl-*p*-rosanilin, Entst. aus *p*-Rosanilin dch. *m*-Chloranilin, Eig., Anal. *ders.* 1993b.
- p*-Trichlortriphenyl-*p*-rosanilin, Entst. aus *p*-Rosanilin dch. *p*-Chloranilin, Eig., Anal. *ders.* 1993b.
- Trichlorvinyläther, Entst., Eig. *A. Godefroy* 293 R.
- Tridecylamid, Entst., Eig., Anal., Uebf. in Tridecylduodecylharnstoff, Duodecylamin *A. Lutz* 1439a.
- Tridecylamin, Entst. aus Myristinsäureamid, Eig., Salze, Uebf. in Tridecylnitrid *ders.* 1437a.
- Tridecylnitrid, Entst., Eig., Anal., Uebf. in Tridecylamid *ders.* 1438a.
- Trimellithsäure, Entst. aus Amidoterophtalsäure *F. Ahrens* 1634a; cfr. *C. Gräbe* u. *A. Rée* 603 R.; Entst. *A. Rée* 694 R.
- Trimesinsäure, Entst. aus Propargylsäure *A. Baeyer* 2185b.
- Trimethylamin, Einw. auf Chloraceton, Dichlorhydrin, Entst. von Koprin, Sepin *S. Nicmitowicz* 749 R.
- α, α, β -Trimethylantracen, Entst. aus Di-*p*-xylylketon, Eig. *K. Elbs* u. *G. Olberg* 409a.
- Trimethylantracen, Entsteh. *L. Gresly* 686 R.
- Triméthylanthrachinon, Entst. *L. Gresly* 686 R.
- α, α, β -Trimethylantrachinon, Entst., Eig. *K. Elbs* u. *G. Olberg* 409a.
- 1, 2, 4-Trimethyl-*o*-benzylbenzoësäure, Entst., Eig. *L. Gresly* 686 R.
- 1, 3, 5-Trimethyl-*o*-benzylbenzoësäure, Entst., Eig. *ders.* 686 R.
- Trimethylecarbinol, Salpetrigsäureäther, Entst. dch. Glycerintrinitrit, Eig. *G. Bertoni* 98 R.
- Trimethylecyanursäureäther, Darst., Smp., Krystfrm., Uebf. in Dimethylecyanursäureäther, Dimethyläther der Amidocyanursäure, Triäthylecyanursäureäther, Diäthylecyanursäureäther *A. W. Hofmann* 2063b.
- Trimethyl-*i*-cyanursäure, Krystallform *ders.* 2066b; Uebf. in Trichlortrimethyl-*i*-cyanursäure *ders.* 2087b.
- Trimethyldiäthylamidobenzol, Entst. aus *ps*-Cumidin, Eig. *R. Ruttan* 2383b.
- Trimethyldiamidobenzophenon, Entst. aus Methylviolett II. *Wichelhaus* 108a.
- Trimethyldipiperidyl, Entst. aus Dipiperidyl, Eig., Anal. *A. Liebrecht* 2597b.
- Trimethylenbromid, Einw. von Schwefelnatrium *W. Mansfeld* 698a; Einw. auf Natracotessigäther *W. Perkin* 1244a; Einw. auf Acotessigäther, Benzoylessigäther, Acetondicarbonsäureäther *W. Perkin* (jun.) 2557b; Uebf. in γ -Chlorbuttersäure *L. Henry* 12 R.
- Trimethylen carbamid, Entst., Eig. *E. Fischer* u. *H. Koch* 302 R.
- Trimethylen diamin, Uebf. in Trimethylen carbamid *E. Fischer* u. *H. Koch* 302 R.

- Trimethylendicarbamid, Entst., Eig. *dis.* 302 R.
- Trimethylendicarbonsäure, Const., Entst. aus Propantetracarbonsäure *W. Perkin* (jun.) 1049 a.
- Trimethylendiurethan, Entst., Eig. *E. Fischer* u. *H. Koch* 302 R.
- N*-Trimethylen- α -tetramethyldipyrrol, Entst. aus Acetylaceton deh. Trimethylendiamin, Eigensch., Analyse *C. Paul* und *C. Schneider* 3157 b.
- Trimethylhomo-*o*-phtalimid, Entst. aus Homo-*o*-phtalimid, Eig., Anal. *S. Gabriel* 2364 b.
- Trimethylindol (1, 2, 3) Entst. aus Dimethylindolessigsäure, Eig. *E. Fischer* 1568 a; *J. Degen* 829 R.
- Trimethylpyridondicarbon-säure, Entst. aus Diacetylaceton-dicarbon-säureanhydrid, Eig. *M. Conrad* u. *M. Guthzeit* 25 a.
- Trimethylpyrrol, Entst. aus Dimethylpyrrolcarbonessigsäure, Eig., Anal. *L. Knorr* 49 a.
- Trimethylpyrrolidin, Entst., Eig. *H. Weil* 301 R.
- Trimethylsulfoeyanursäure-äther, Krystfm. *A. W. Hofmann* 2065 b; Uebf. in Triäthyleyanursäureäther *ders.* 2075 b.
- Trimethyltaurin, Const. *W. James* 601 R.
- Trimethyltriphenylrosanilin, Entst., Eig. *Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning* 227 P.
- Trimethyluracil, Entst. aus Methyluracil, Eig. *R. Behrend* 102 R.
- α -Trinaphthylmelamin, Entst. aus Cyanurechlorid, Eig., Anal. *H. Fries* 244 a.
- Trinitroäthyl-*p*-xylol, Entst., Eig. *O. Jacobsen* 2516 b.
- α -Trinitroazobenzol, 3 isomere, Entst. aus *p*-Nitroazobenzol, *m*-Dinitroazobenzol *J. Janovsky* 440 R.
- Trinitro-*ps*-cumol, Reduction mit Schwefelwasserstoff *F. Mayer* 2312 b.
- Trinitrohemellithol, Entst., Eig. *O. Jacobsen* 2517 b.
- Trinitro-*m*-kresol, Entst. aus *m*-Kresol, *m*-Toluidin *E. Nölting* 136 a.
- Trinitronaphtoö-säure, Entst. aus α -Nitronaphtoö-säure, Eig., Anal. *A. Ekstrand* 1132 a.
- Trinitro- α -naphtoö-säure, Smp. 236°, Entst. aus Dinitronaphtoö-säure (Smp. 265°), Eig., Anal., Äthyläther *ders.* 1987 b.
- Trinitro- α -naphtoö-säure, Smp. 293°, Entst. aus Dinitronaphtoö-säure Smp. 265°, Eig., Anal., Äthyläther *ders.* 1987 b.
- Trinitrotribenzylamin, Entst. aus Tribenzylamin, Eig., Anal. *A. Marquardt* 1031 a.
- o*-Trinitrotribenzylamin, Entst. aus *o*-Nitrobenzylchlorid, Eig., Anal. *E. Lellmann* u. *S. Stöckel* 1605 a.
- Trinitrotriphenylarsinhydroxyd, Entst., Eig., Anal., Uebf. in Triamidotriphenylarsin *B. Phillips* 1033 a.
- Trinitro-*p*-xylol, Entst. aus *p*-Xylol, Eig., Anal., Reduction *E. Nölting* u. *C. Geissmann* 145 a.
- Trioxybuttersäure, Entst. aus Lävulose deh. Brom *M. Hönig* 172 a.
- 1, 3, 5-Trioxypyridin, Entst. aus Glutazin, Eig., Anal., Salze, Oxim, Phenylhydrazinverbdg., Anhydrid *H. Stokes* u. *H. v. Pechmann* 2701 b.
- Triphenylamin, Uebf. in Hexaphenylrosanilin *C. Heydrich* 758 a.
- Triphenylarsin, Eig., Uebf. in Triphenylarsinhydroxyd (Nitrat), Uebf. in Trinitrotriphenylarsinhydroxyd *B. Phillips* 1031 a.
- Triphenylcarbinolcarbonsäure-Entst., Eig., Anal. *H. Oppenheimer* 2029 b; Entst. aus Diphenyl-*o*-xylolmethan, Eig., Anal., Salze *W. Hemilian* 3072 b.
- Triphenyleyanursäureäther, Entst. aus Cyanurechlorid, Eig. *A. W. Hofmann* 2082 b.

- Triphenyloessigsäure, Entst. aus Trichloressigsäure, Eig., Salze *K. Elbs* u. *E. Tölle* 23 R.
- Triphenylmethan, Entst. aus Benzaldehyd, Benzol, Chlorzink. *H. Griepentrog* 1876 a.
- Triphenylmethanaldehyd, Entst. aus Terophtalaldehyd dch. Benzol, Eig., Analyse, Ueberf. in Triphenylmethancarbonsäure, Triphenylcarbinolcarbonsäure *H. Oppenheimer* 2028 b.
- Triphenylmethancarbonsäure, Entst., Eig., Anal. *H. Oppenheimer* 2029 b; Entst. aus Phenylphtalid *L. Gresly* 687 R.
- Triphenylmethandicarbonsäure, Entst. aus Diphenylphtalidcarbon säure, Eig., Anal., Salze *W. Hemilian* 3068 b.
- Triphenylpyridin, Entst. aus Acetophenon dch. Ammoniak *C. Engler* u. *P. Riehm* 40 a.
- Triphenylsiliciumchlorid, Entst. aus Tetrphenylsilicium, Eig., Anal., Uebf. in Silicotriphenylcarbinol *A. Polis* 1018 a.
- Triphenylstibin, Darstellg., Eig., Deriv. *A. Michaelis* und *A. Reese* 444 R.
- Triptalylicramin, Entstehg. *A. Piutti* 696 R.
- Tripropylamin, Entst., Eig. *C. Vincent* 680 R.
- Tripropylecyanursäureäther, Eig. *A. W. Hofmann* 2081 b.
- Trisilicobenzoylkieselsäure, Entst. aus Tetrphenylsilicium, Eig., Anal. *A. Polis* 1015 a.
- γ -Trithioaldehyd, Entst. aus rhodanwasserstoffsäurem Thialdin, Eig., Anal. *W. Marckwald* 1826 a.
- Trockenapparat für Laboratorien mit Ventilation *H. Rohrbeck* 94 R.
- Tropfengrösse, Abhängigkeit von äusseren Einflüssen *J. Traube* 1679 a.
- Trypsin, Bildung im Pankreas *J. S. Lewaschew* 460 R.
- U.**
- Ulex europaeus*, Isolirung einer neuen Base *A. Gerrard* 838 R.
- Ultramarinblau, Darst. auf nassem Wege *F. Knapp* 871 R.
- Umbelliferon, Uebf. in α -Dimethylumbellsäure, Diäthyläthersäure, Dimethyläthersäure, Aethyläther, Uebf. in Bromumbelliferonmethyläther, *p*-Metoxyeumarilsäure, Bromumbelliferon *W. Will* u. *P. Beck* 1777 a.
- Umwandlungstemperaturbeichemischer Zersetzung *J. van't Hoff* u. *C. van Deventer* 2142 b.
- Undecylensäure, Const., magnetische Circularpolarisation *W. Perkin* 338 R.
- Unterchlorigesäure, Aethyläther, Methyläther *T. Sandmeyer* 857 a.
- Unterphosphorigesäure, Einw. von Natriumsalz auf Natriumnitrat *A. Cavazzi* 816 R.
- Unterphosphorsäure, Darst., Salze *A. Joly* 9 R.; Hydrate ders. 94 R.; thermische Untersuchungen ders. 131 R.; Entst., Aether, Salze, *A. Sängler* 231 R., *T. Salzer* 232 R., 333 R.; Verh. beim Erwärmen *A. Joly* 290 R.; Zersetzung ders. 336 R.
- Untersalpetersäure, Dissociation des Dampfes *L. Natanson* 280 R.
- Unterschweifligesäure, Best. dch. Wasserstoffhyperoxyd *S. Eliasberg* 322 a; Uebf. in Pentathionsäure *T. Salzer* 1696 a; Einw. von Kaliumpermanganat auf Natriumsalz *M. Hönig* u. *E. Zatzek* 229 R.; Anw. an Stelle von Schwefelwasserstoff b. qual. chem. Analyse *G. Vortmann* 796 R.
- Uran, Oxydverbindungen *C. Zimmermann* 384 R.; Trennung von den alkalischen Erden, Best. *G. Alibegoff* 665 R.
- Uranoxyd, s. a. *C. Rammelsberg* 50 R.
- Uransesquisulfid, Entst., Eig. *G. Alibegoff* 665 R.

- Urantrisulfid, Entst., Eig. *ders.* 665 R.
 Urantribromid, Entst., Eig. *ders.* 664 R.
 Uranylsulfat, basisches Salz *Athanasesco* 660 R.
 Ureometer, *G. Frutiger* 434 R.
 Urethan, Uebf. in Allophansäureäther dch. Phosgen *M. Loeb* 2344 b; therapeutische Wirkungen *A. Mairet* u. *Combemale* 357 R.; Nachweis, Bestimmung *G. Jacquemin* 712 R.; der Fettreihe, Verhalten *G. Arth* 338 R.
- V.
- Vacuum, continuirliche Entleerung eingedampfter Laugen und der mit ihnen abgeschiedenen Salze *Kaliwerke Ascherleben* 150 P.
 Valenz, Wechsel *C. Laar* 730 a; Wechsel *M. Traube* 1117 a.
 Valeraldehyd, Entst. aus Dimethylacrolin, Ident. *A. Lieben* u. *S. Zeisel* 394 R.
 Valerolacton, Uebf. in *p*-Cyanvaleriansäure *W. Wislicenus* 440 R.
 Vanadinsäure, Reduction *A. Ditte* 51 R.; Verbdg. mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Jodsäure, Molybdänsäure *ders.* 286 R.; Ammoniumsalz *ders.* 332 R.; Einw. auf Ammoniaksalze *ders.* 387 R., 481 R.; von Wasserstoffsäuren *ders.* 482 R.; Einw. von Halogenwasserstoff *ders.* 482 R.; der Haloïdsalze der Alkalien *ders.* 661 R.
 Vanadium, Oxyd, Salze *J. Brierley* 162 R., 366 R.; Darst. aus Magnetit, Verh., quant. Best., Trennung von Chrom *E. Claassen* 163 R.; Nachweis dch. Anilinschwärzmischg. u. Oxycellulose *G. Witz* u. *F. Osmond* 318 R.
 Vanadylchlorid, Darst. *L. l'Hôte* 7 R.
 Vanillin, Vork. in *Asa foetida* *E. Schmidt* 705 R.; Darst. *L. Landsberg* 861 P.
 Vanillinoxycessigsäure, Entsteh., Eig., Anal., Salze *T. Elkan* 3051 b.
 Vanillinsäureoxycessigsäure, Entst., Eig., Anal., Salze *ders.* 3056 b.
 Vegetabilien, Trennung von Proteinstickstoff und Amidstickstoff *A. Stutzer* 185 R.
 Verbrennungsofen, Verbesserung *J. Schober* 631 R.
 Verbrennungswärme der Paraffine, Berechnung *J. Groshans* 497 a.
 Verdauung, Einfl. einiger Mittel auf künstl. *S. Klibowicz* 512 R.; Physiologie u. Pathologie *C. Ewald* u. *J. Boas* 843 R.; Einfluss der bitteren Mittel *M. Tschelzoff* 847 R.
 Vernin, Isolirung aus Extract von *Vicia sativa* u. Rothkleeplanzen *E. Schulze* u. *E. Bosshard* 498 R.; Vork. im Blüthenstaub von *Corylus avellana* u. *Pinus sylvestris* *E. Schulze* u. *A. v. Planta* 772 R.
 Verseifung, Geschwindigkeit *L. Reicher* 200 R.
Vicia sativa, Isolirung von Vernin *E. Schulze* u. *E. Bosshard* 498 R.
 Vincetoxicum officinale, wirksame Bestandtheile *C. Grain* 411 R.
 Vogelnest, essbares von *Collocalia nidifica* *J. Green* 622 R.
 Volumen, moleculares, verschiedener Substanzen *R. Schiff* 560 a; Vergleich flüssiger Verbindungen bei den Siedepunkten und bei andern Temperaturen *A. Horstmann* 1579 a; Bez. zu Temp. u. Ausdehnungscoefficienten der Körper *G. Grimaldi* 526 R.; specifisches, normaler Fettsäureester *R. Gartenmeister* 648 R.; Bez. zu Atomvolumen *W. Lossen* 648 R.
 Volumetrie, Best. von Sulfaten *H. Quantin* 796 R.
 Vorlösungsversuche, volumetrische Elektrolyse reiner Salzsäure *M. Rosenfeld* 1899 b; Sublimation von Schwefel *ders.* 1902 b; Schwefelsäurethermometer, Galvanometer, Demonstration

des Princip's der constanten galvanischen Ketten *F. Müller* 2175 *b*;
 Erläuterung des periodischen Gesetzes *W. Spring* 3092 *b*; Darst. von Ozon dch. langsame Oxydation des Phosphors *R. Engel* 56 *R*.; Demonstration der Volumenzus. von Stickoxyd u. Stickoxydul *E. Keiser* 538 *R*.; Zers. von Ammoniak dch. Elektrolyse *A. Irving* 669 *R*.; Darst. der Chromammoniakverbindungen *K. Kraut* 669 *R*.; Priestley's Versuch, mit Wasserthieren u. Wasserpflanzen wiederholt *N. Gréhant* 796 *R*.; Aetherbildung dch. doppelte Umsetzung *G. Bertoni* 822 *R*.
 Vulcanische Auswürfe des Aetna im Mai und Juni 1886, Analyse *L. Ricciardi* 718 *R*.

W.

Wachs, nichtsaure Bestandtheile bei Bienen *F. Schwalb* 746 *R*.
 Wärme, Umsatz bei der Muskelcontraction in mechanische Arbeit *M. Blix* 115 *R*.; specifische u. Hydratations— der fetten Säuren und ihrer Mischungen mit Wasser *C. Lüdeking* 88 *R*.; specifische, von Gasen in hohen Temperaturen *D. Clerk* 200 *R*.; specifische, von Antimon und Derivaten *L. Pebal* u. *H. Jahn* 280 *R*.; specifische, homologer Reihen flüssiger Kohlenstoffverbindungen *R. Schiff* 644 *R*.; specifische, Beziehung zur chemischen Zusammensetzung bei starren organischen Verbindungen *H. Kopp* 813 *a*; specifische, der Blei-, Zinnlegirungen *W. Spring* 869 *R*.; Wärmecapazität, gasförmiger, dissociationsfähiger Verbindungen *P. Duhem* 592 *R*.
 Wärmeentwicklung, bei Verbrennung einiger Substanzen der Fettreihe *Louguinine* 2 *R*.; bei Lösung von Salzen in Wasser, Einfluss der Temperatur *W. Tilden* 5 *R*.; bei Mischung von Alkohol und Wasser *G.*

Gerlach 41 *R*.; bei Verbrennung einiger Aether organischer Säuren *W. Louguinine* 47 *R*.; bei Lösen und Schmelzen der Hydrate der Arsen säure *A. Joly* 47 *R*.; bei Verbrennung organischer Verbdg. *J. Thomsen* 78 *R*.; bei Verbrennung von Aminen *M. Müller* 90 *R*.; bei Bildung von Antimonsulfür, Natriumsulfantimoniat *Berthelot* 129 *R*.; b. Lösen u. Erstarrn des Unterphosphorsäurehydrats n. Neutralisiren mit Natron *A. Joly* 131 *R*.; b. Verbrennung des Benzols *F. Stohmann* 199 *R*.; *J. Thomsen* 478 *R*.; *F. Stohmann* 478 *R*.; bei Lösung von Kaliumselenid, Natriumselenid *C. Fabre* 330 *R*.; bei Umwandlung des Chromchlorürs in Chromchlorid *Recouru* 233 *R*.; 331 *R*.; bei Verbrennung von Benzol, Phenol, Brenzcatechin, Hydrochinon, Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin, *F. Stohmann*, *P. Rodatz* u. *H. Herzberg* 379 *R*.; bei Verbrennung u. Bildung der Aether einiger organischer Säuren *W. Louguinine* 380 *R*.; b. Verbrennung u. Bildung fester Kohlenwasserstoffe (Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Reten, Diphenyl, Aconaphthen, Stilben, Dibenzyl, Camphen) u. Phenol *Berthelot* u. *Vieille* 428 *R*.; der höheren Fettsäuren und Fette *W. Louguinine* 429 *R*.; bei Verbrennung u. Bildung von Zucker, Kohlehydraten, n. anderen mehrwerthigen Alkoholen *Berthelot* u. *Vieille* 477 *R*.; b. Umwandlung des glasigen in das metallische Selen *C. Fabre* 524 *R*.; bei Bildung des Selenwasserstoffs *ders.* 524 *R*.; b. Bildung der Pikrate *Tschelzow* 525 *R*.; b. Bildung einiger Phtalate *A. Colson* 525 *R*.; b. Bildung der sauren Wasserstoffverbindungen *T. Tommasi* 591 *R*.; bei Verbrennung resp. Schmelzen von Homologen des Phenols *F. Stohmann* 643 *R*.; beim Verdampfen homologer Kohlenstoffverbindungen *R. Schiff*

- 646 R.; bei Lösung von Chromsäure u. Deriv. *P. Sabatier* 732 R.; bei Bildung von Selenwasserstoff u. Seleniden *C. Fabre* 732 R.; b. Neutralisation der *p*-Phenolsulfosäure u. Deriv. *S. Allain-Le-Canu* 733 R.; b. Lösung von Natriumglycorinat u. Deriv. *de Forcrand* 734 R.; b. Bildung von Ammoniumchlorid. Ammoniumcarbonat. Methylaminsalzen, *i*-Amylaminsalzen *A. Müller* 807 R.; b. Neutralisation von *i*-Buttersäure, *i*-Propylessigsäure, Trimethyllessigsäure, Capronsäure, *i*-Butylessigsäure, Sorbinsäure *H. Galu. E. Werner* 865 R.; bei Reaction zwischen Ammoniak u. Magnesiumsalzen *Berthelot* 866 R.; b. Neutralisation von Malonsäure, Tartronsäure, Aepfelsäure *ders.* 866 R.; b. Neutralisation von *m*-Oxybenzoësäure, Tribrom-*m*-oxybenzoësäure *E. Werner* 866 R.; bei Einw. von Brom auf Phenol, Anilin, *m*-Oxybenzoësäure, *m*-Kresol, Resorcin, Orcin, Phloroglucin, *p*-Bromphenol, Oxybenzoylaldehyd. *ders.* 866 R.
- Wasser, Analyse der Mineralquellen auf den griechischen Inseln Aegina und Andros *A. Danbergis* 2538 *b*; Best. des Kohlenstoffgehalts der organischen Substanz *A. Herzfeld* 2618 *b*; Entfernung von Mikroorganismen *P. Frankland* 69 R.; Apparat zum Weichmachen mit Kalk *A. Howatson* 124 P.; Verhältniss zwischen Sulfaten und Chloriden im Meere *A. Hamburg* 133 R.; Zers. deh. Kohlenoxyd *H. Dixon* 157 R.; Filtrirkörper zur Reinigung *O. Oehery* 188 P.; Filtration, andere Methoden der Reinigung, Prüfung deh. das Gelatineverfahren *P. Frankland* 236 R.; Reinigung städtischer Abflüsse *F. Hille* 326 P.; *J. Hanson* 326 P.; stickstoffhalt. Bestandtheile im Regen *Berthelot* u. *André* 336 R.; bacteriologische Unters. *Link* 363 R.; Bestandth. von Kohlensäure u. Stickstoff im Meere
- A. Hanberg* 389 R.; Behandlung der Abflüsse aus Städten *H. Wegener* und *A. Müller* 421 P.; Reinigung städtischer Abflüsse *F. Lyte* 471 P.; Analyse der Therme von Louck *G. Lunge* u. *R. Schmidt* 630 R.; Best. von Arsensäure u. Borsäure *R. Fresenius* 630 R.; Dest. mit überhitztem Dampf *M. Julien* und *M. Blumsky* 637 P.
- Wassergas, Darst. *G. Moore* 323 P.
- Wasserhaltige Salze, Const. nach Dampfspannung b. gewöhnl. Temperatur *W. Müller-Erzbach* 281 R.
- Wasserstoffhyperoxyd, Schwefelbest. *S. Eliashberg* 320 *a*; Const. *M. Traube* 1111 *a*; Griess'sche Reaction auf Salpetrigsäure *C. Wurster* 3206 *b*; Behandlung von Zeugen nach Chlorirung oder Anwendung von Schwefligsäure *G. Lunge* 154 P.; Best. *M. de Thierry* 266 R.
- Wohrlit, von Deutsch-Pilsen, Zus. *L. Sipöcz* 93 *a*.
- Wein, Nachweis der Theerfarbstoffe *P. Cazeneuve* 120 R.; Best. von Glycerin *C. Anthon* 368 R.; *J. Skalweit* 368 R.; *R. Bensemann* 369 R.; Nachweis von Fuchsin *Cazeneuve* 369 R.; Best. von Glycerin *M. Barth* 415 R.; Nachweis künstl. Farbstoffe *C. Blarez* und *G. Deniges* 718 R.
- Weinsäure, Best. in Weinhefen und Weinsteinen *A. Bornträger* 630 R.; optisches Verhalten *L. Bell* 678 R.; Darst. von Calcium- u. Kaliumsalz *T. Gladys*; 862 P.
- Weinsprit, Zus. *C. Ordonneau* 134 R.
- Weissblech, Entzinnung von Abfällen deh. wasserfreies Salzsäuregas *Verein chemischer Fabriken* 632 P.
- Weizen, Zus. des Keims, Isolirung einer neuen Zuckerart und von Alantoin *C. Richardson* u. *C. Crampton* 1180 *a*.
- Wintergrünöl, Uebf. in Nitrosalicylsäure *E. Smith* u. *E. Knerr* 547 R.
- Wismuth, Best. auf elektrolytischem

- Woge A. Classen u. R. Ludwig 325a; Wirkung auf Organismus B. Israel 510 R.; W. Steinfeld 511 R.; Fluorescenz der Verbindungen unter d. Einfluss elektrischer Entladung im Vacuum Lecoq de Boisbaudran 810 R.
- Wismuthsulfat, Darst., Verh. gegen Wasser u. Salzsäure G. Hensgen 432 R.; basisches Sulfat Athanasesco 661 R.
- Wolfram, Schwefelverbindungen E. Corleis 284 R.; Cer- u. Didymverbindung A. Cossa 482 R.; Atomgewicht J. Waddel 812 R.
- Wolframit, von Felsőbánya, Zus. L. Sipőcz 97a.
- Wolframsäure, Natrium-Ammoniumsals C. Göttig 55 R.; Titirensaurer Salze H. Schmidt 414 R.; Salze der Parasäure G. v. Knorre 819a.
- Wolle, Zus. vom Schweiss A. Buisine 707 R.; E. Maumené 707 R.
- Wrightin, Isolirung, Big., Anal. H. Warnecke 60a; s. a. Conessin.
- Wurmsamen, quant. Best. des Santonins F. Flückiger 171 R.
- X.**
- X (Holminerde), Zus. Lecoq de Boisbaudran 388 R.
- Xanthin, physiolog. Wirkung W. Föhne 617 R.
- Xantophyllhydrin, Isolirung L. Macchiati 877 R.
- Xanthopurpurin, Entst. aus sym-Dioxybenzoesäure, Big., Diacetylderiv. E. Noah 332a.
- Xantostrychnol, Uebf. in Amidostrychnin W. Lochisch u. P. Schaop 397 R.
- m-Xylonol, Uebf. in Phenylazo-m-xylonol E. Grevingk 148a.
- p-Xylenolsulfosäure, Uebf. in Dinitro-p-xylonol St. v. Kostancki 2321b.
- Xylidin, Phosphat L. Leay 2728b; Trennung der Isomeren dch. Schwefelsäure O. Witt 276 P.
- o-Xylidin s. a. E. Wroblewsky 235a.
- m-Xylidin, Uebf. in Tetramethylchinolin dch. Aceton J. Levin u. P. Riehm 1394a.
- m-Xylidinsulfosäure, (1, 3, 4, 6), Entst., Diazoverbindung, Uebf. in Bromxyloisulfosäure, Bromxylidinsulfosäure E. Nötting u. O. Kohn 138a.
- p-Xylidinsulfosäure, Entst. aus p-Xylidin, Salze, Diazoverbindung, Uebf. in Brom-p-xyloisulfosäure dies. 141a; isomer, Entst. aus p-Xyloisulfosäure, Eig., Salze, Uebf. in Bromxylidinsulfosäure dies. 143a.
- Xylol, mono- u. diatomige Alkohole, Beziehungen zw. Schmelzpunkt, Dichtigkeit, Krystallform, opt. Eig., bei den versch. Isomeren M. Colson 25 R.
- o-Xylol, Uebf. in m-p-Dimethylacetylbenzol A. Claus 232a; Uebf. in ω-Pentachlor-o-xylol, ω-Hexachlorxylol A. Colson u. H. Gautier 291 R.
- m-Xylol, Uebf. in o-p-Dimethylacetylbenzol A. Claus 230a; Uebf. in Diphenyl-m-xylylmethan W. Hemilian 3061b; Uebf. in ω-Hexachlorxylol A. Colson u. H. Gautier 291 R.
- p-Xylol-Uebf. in Dinitroxylol, Trinitroxylol E. Nötting u. C. Geismann 144a; Uebf. in Terephtalaldehyd W. Loew 211 R.
- o-Xyloldihydrat, Entst. aus Cantharidin J. Piccard 1406a.
- m-Xylolphthaloylsäure, Uebf. in m-Xylolphthalid L. Gresly 686 R.
- o-Xyloisulfosäure, Einw. von Brom W. Kelle u. H. Stein 2137b.
- m-Xyloisulfosäure, Uebf. in isomere Nitroxylisulfosäuren, Dinitroxylisulfosäuren A. Claus u. E. Schmidt 1418a; Einw. von Brom W. Kelle u. H. Stein 2138b.
- p-Xyloisulfosäure, Oxydation J. Remsen 821 R.
- m-Xylorcin, Eig., Krystfm. St. v. Kostancki 2324b.

- p*-Xylorcin, Entst. aus *m*-Dinitro-*p*-xylol; Ident. mit β -Orcin *ders.* 2318*b*.
- m*-Xylorcinecarbonsäure, Entst. aus *m*-Xylorcin, Eig., Anal. *ders.* 2323*b*.
- m*-Xyloyl-*o*-benzoësäure, Entst., Uebf. in α -*m*- β -Dimethylanthrachinon *K. Elbs* 342 *R*.
- p*-Xylyläthylketon, Entst. aus Xylol dch. Propionylchlorid, Eig., Anal., Uebf. in Dimethylbenzoylessigsäure *A. Claus* u. *E. Fickert* 3182*b*.
- p*-Xylylbromid, Eig. *W. Loew* 211 *R*.
- o*-Xylylenchlorid, Entst. aus Xylol dch. Phosphorpentachlorid, Siedep. *A. Colson* u. *H. Gautier* 25 *R*.
- o*-Xylylendichlordimalonsäure, Uebf. in *o*-Phenylendiacrylsäure, *o*-Xylylendimalonsäure *W. Perkin* (jun.) 435*a*.
- o*-Xylylendimalonsäure, Entst., Eig., Anal., Uebf. in *o*-Phenylen-dipropionsäure *W. H. Perkin* (jun.) 437*a*.
- Xylylidendiamin, Entst. aus Terephthalaldehyd, Eig., Anal. *H. Oppenheimer* 576*a*.
- m*-Xylylphtalid, Entst., Eig. *L. Gresly* 686 *R*.
- Y.**
- Y- α , gen. Gadolinium *de Marignac* 333 *R*.
- Yttererde, Reinigung *Lecoq de Boisbaudran* 810 *R*.
- Yttrium, Fluorescenzen *ders.* 649 *R*.; 650 *R*.
- Yttriumoxyd, Zerlegung der Yttria in 5 resp. 8 Bestandtheile *W. Crookes* 738 *R*.
- Z.**
- Z α - und Z β -Fluorescenzen, verschiedenen Erden angehörig *Lecoq de Boisbaudran* 333 *R*.
- Zähigkeit, spezifische, verschiedener Alkohole und Säuren zwischen 20 und 60° *J. Traube* 871*a*; 1673*a*.
- Zellkern *A. Kossel* 770 *R*.
- Zerstäubungs-Gradirrahmon für Apparate zum Abdampfen und Destilliren *A. Müller* 223 *P*.
- Zimtaldehyd, Uebf. in Phenylpropylamin *J. Tafel* 1930*b*; Condens. *m*. Acetessigäther zu Benzylidendihydrocollidindicarbonsäure *W. Epstein* 18 *R*.; Uebf. in Phenylbutindicarbonsäure dch. Malonsäure *C. Stuart* 350 *R*.
- Zimtaldehydcyanhydrin, Uebf. in Zimmtaloxim, Phenylvinyl- α -äthylamidoxim *E. Bornemann* 1512*a*.
- Zimmtaloxim, Entst., Eig., Anal. *ders.* 1512*a*.
- p*-Zimmtcarbonsäure, Entst. aus Terephthalaldehydsäure *W. Loew* 213 *R*.
- Zimmtsäure, Uebf. in Phenyl- β -chlor- α -jodpropionsäure, Phenyljodhydracrylsäure *E. Erlenmeyer* u. *J. Rosenhek* 2464*b*; Bildungsprozess aus Benzaldehyd, Säureanhydrid u. Salz *W. Perkin* 346 *R*.
- Zimmtsäuremethylketoxim, Entst., Eig., Anal. *O. Jacoby* 1518*a*.
- Zimmtsäurenitril, Uebf. in Phenylallenyamidoxim *H. Wolff* 1507*a*.
- Zimmtsäurethiénylketon, Entst. aus Acetothiänon, Eig., Anal., Uebf. in Dibromzimmtsäurethiénylketon *H. Brunswig* 2895*b*.
- Zink, Zinkstaabreaction *H. Schwarz* 1140*a*; Dampfdichte *J. Mensching* u. *V. Meyer* 3295*b*; Verh. des Staubes nach Benetzen mit Wasser *G. Williams* 6 *R*.; Einw. auf Zinkhydrat *ders.* 7 *R*.; Verh. bei Gehalt an Eisen, Arsen oder Antimon *L. D'Hôte* 7 *R*.; Trennung vom Cadmium dch. Elektrolyse *G. Eliasberg* 39 *R*.; Reduction von Erzen *G. Westmann* 151 *P*.; Trennung von Kupfer, Cad-

- mium, Kobalt *A. Carnot* 266 R.; 364 R.; gewichtsanalytische Best. *L. Marquardt* 318 R.; Trennung von Eisen; Best. *S. Bein* 464 R.; Best. *G. Lösekann* 513 R.; Trennung von Eisen, Kobalt, Nickel *P. v. Berg* 849 R.
- Zinkblende von Kapnik, Zus. von Rodna u. von Schemnitz *L. Sipicz* 102 a.
- Zinkchlorid, Verbdg. mit Chlorwasserstoff u. Wasser *R. Engel* 387 R.; Hydrate *ders.* 480 R.
- Zinkfluorür, Doppelsalze *R. Wagner* 896 a.
- Zinknitrat, Const. nach seiner Dampfspannung bei gewöhnl. Temperatur *W. Müller-Erzbach* 2876 b.
- Zinksulfat, Darst. aus Gemenge von Spath Eisenstein u. Zinkblende *Anonyme Gesellschaft des Silber- u. Bleibergwerks Friedrichsberg* 632 P.; basisches Salz *Athanasesco* 660 R.
- Zinn, Darst. von Salzen dch. Elektrizität *R. Tamine* 323 P.; Trennung von Antimon, Arsen *A. Carnot* 709 R.
- Zinnchlorid, Verbdg. mit Salzsäure *R. Engel* 661 R.
- Zinnfluorür, Doppelsalze *R. Wagner* 896 a.
- Zinnoxid, Darst. *Wassermann* u. *Jaeger* 223 P.; Darst. dch. Electricität *R. Tamine* 323 P.
- Zinnsäure, Verbdg. mit Phosphorsäure *P. Hautefeuille* u. *J. Margottet* 387 R.
- Zirkonerde, Verbdg. mit Phosphorsäure *ders.* 387 R.
- Zirkonium, Isolirung, Best. *G. Bayley* 319 R.; Trennung u. Best. *ders.* 366 R.; Trennung, Bestimmung *ders.* 880 R.
- Zirkoniumphosphat, Doppelsalz mit Kaliumphosphat *L. Troost* u. *L. Ouvrard* 659 R.
- Zucker, neuer, aus Weizenkeimen *C. Richardson* u. *C. Crampson* 1180 a; (Rohr-) Uebf. in *i*-Glucosamin *E. Fischer* 1921 b; Uebf. in Huminsubstanzen *M. Conrad* u. *M. Guthzeit* 2844 b; Benzoësäureäther *E. Baumann* 3220 b; Osmoseapparat *J. Kasalovsky* 46 P.; Melasseentzuckerung dch. Kalk u. Magnesia *L. Harperath* 76 P.; Vorkommen der verschiedenen Arten in keimenden u. nicht keimenden Cerealien *C. O'Sullivan* 138 R.; Reinigung des saturirten Saftes mit schwefligsaurem Eisenoxydul *R. Englert* u. *F. Becker* 228 P.; besondere Diffusionsarbeit zum Zweck der Entfernung von Salzen *C. Mouceaux* 228 P.; Einfluss der Neutralsalze u. d. Temperatur bei Inversion dch. Säuren *J. Spohr* 279 R.; Nylander'sche Reaction *E. Salkowski* 358 R.; Uebf. in Invertzucker dch. Zerstäuben in Kohlensäure *O. Folleinius* 376 P.; Cyclamose, aus *Cyclamen europaeum*, Eig. *G. Michaud* 436 R.; Fällung von Zuckerkalk dch. Ammoniak *C. Uhl & Co.* 474 P.; Extraction aus Melasse *K. Trobach* 474 P.; Verbrennungs- u. Bildungswärme *Berthelot* u. *Vieille* 477 R.; Verh. geg. Dampfkessel, Eisen u. andere Metalle *D. Klein* u. *A. Berg* 484 R.; Entwicklung der Rübe *A. Girard* 494 R.; Darst. von Calciumsaccharat aus Baryumsaccharat *B. Wackenroder* 519 P.; Reinigung dch. Zinnoxid *La Société nouvelle de raffineries de sucre de St. Louis* 520 P.; Best. nach Roberts im Harn *Worm-Müller* 583 R.; Best. im Harn *E. Green* 590 R.; Inversion des Rohr- dch. Benzoësäure u. Oxybenzoësäuren *M. Koral* 593 R.; Reinigung und Weichmachung der bei der Fabrikation verwendeten Filtergewebe *F. Napravil* u. *F. Herles* 642 P.; Entwicklung der Rübe *A. Girard* 707 R.; Extraction aus Rüben dch. Alkohol *C. Scheibler* 724 P.; Entfärbung u. Reinigung

- der Säfte dch. Unterschwelligensäure
R. Englert u. *F. Becker* 725 P.;
 Behandlung mit Schwefelsäure zur
 Aufbesserung von Geruch u. Ge-
 schmack *G. Hagemann* 725 P.; Nach-
 weis dch. α -Naphtol resp. Thymol
 u. Schwefelsäure *H. Molisch* 746 R.;
 Entwässerung von Rübenschnitzeln,
 Presslingen u. s. w. dch. Alkohol-
 dampf *K. Trobach* 863 P.; Behandlung
 von Melasse *Société anonyme de*
raffinage spécial des mélasses 864 P.;
 Ausscheidung aus alkoholischen Lö-
 sungen dch. wasserentziehende Mittel
A. Nagues, A. Vivien, E. Röttger
 891 P.
- i*-Zuckersäure, Entst. aus Glucos-
 amir, Eig., Salze. Diäthyläther,
 Esanhydrid des Diamids, Dianilids,
 Uebf. in Adipinsäure, Tetraacetyl-
 deriv., Diäthyläther, Pyroschleim-
 säure, Dehydroschleimsäure, Hydro-
 chlordehydroschleimsäure *F. Tie-*
mann u. *R. Haarmann* 1257 u.
- Zündkerze *J. Mitchell* 275 P.
- Zusammen drückbarkeit von Flüs-
 sigkeiten *W. Röntgen* u. *J. Schneider*
 730 R.

