Berichte der deutschen chemischen Geselshaft

Tome 4

1888

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

(REFERATE, PATENTE.)

REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

EINUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. CARLSTRASSE 11

1888.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Eine neue Klasse galvanischer Elemente, in welchen das oxydirbare Metall durch veränderliche Lösungen ersetzt ist von C. R. Alder Wright und C. Thompson (*Chem. Soc.* 1887, 672—676). Ein constanter elektrischer Strom kann durch folgende Combinationen erregt werden: 1. Eine Lösung von schwefliger Säure mit einer Lösung von Kaliumdichromat in Schwefelsäure (Bildung von Schwefelsäure einerseits und schwefelsaurem Chromoxyd andererseits); 2. Natriumsulfitlösung mit Kaliumpermanganat, in Kalilauge gelöst; 3. Chromsesquioxyd in Natriumhydroxyd gelöst mit Chromsäurelösung; 4. Lösung von Ferrocyankalium gegenüber Chromsäurelösung; 5. Bleioxyd in Natriumhydroxyd gelöst mit einer alkalischen Lösung von Permanganat, unterchlorigsauren oder unterbromigsauren Salzen. Eine passende Form des Elementes wird erhalten, wenn man den unteren Theil einer U-Röhre mit einer gutleitenden Flüssigkeit von gröfserer Dichtigkeit füllt, während die beiden Schenkel mit den Flüssigkeiten der betreffenden Combination beschickt werden, in welche Platinbleche oder Kohlenplatten tauchen. Man bringt z. B. concentrirte Natronlauge in den unteren Theil der Röhre und füllt den einen Schenkel mit Natriumsulfit und den anderen mit alkalischer Permanganatlösung. Stets bildet diejenige Platte, welche in die oxydirbare Flüssigkeit taucht, den negativen Pol. Manche dieser Combinationen besitzen beträchtliche elektromotorische Kräfte; so übertrifft die dritte der oben genannten unter Umständen diejenige eines Daniell-Elementes.

Schertel.

Existenz von Kohlenstoff in der Sonne von John Townbridge und C. C. Hutchins (*Americ. Journ. of Science* [3] 34, 345—348). Beim Vergleiche der über einander erzeugten photo-

graphischen Bilder des Sonnenspectrums und des Spectrums des elektrischen Kohlenlichtes ergab sich, dass die hellen Linien des letzteren so vielfach mit dunklen Linien des ersteren übereinstimmen, dass die Existenz von Kohlenstoffdampf in der Sonnenatmosphäre angenommen werden muss. Die Verfasser schliessen aus ihren Beobachtungen ferner, dass an jenen Stellen der Sonnenatmosphäre, wo Kohlenstoff verflüchtigt und die eigenthümliche Anordnung der umgekehrten Kohlenstofflinien hervorgebracht wird, die Temperatur der Sonne derjenigen des elektrischen Lichtbogens nahe kommt.

Schertel.

Ueber die Bildung der Hyponitrite von Wyndham, R. Dunstan und T. S. Dymond (*Chem. Soc.* 1887, 646—659). In eine mit Quecksilber gefüllte Bunte'sche Bürette oder ein Nitrometer wurde Stickoxydgas gebracht und dann durch den Trichter gut ausgewaschenes Eisenoxydulhydrat und verdünnte Kalilösung eingeführt und geschüttelt. Wenn keine Contraction mehr eintrat, wurde das rückständige Gas durch frisches Stickoxyd ersetzt, bis alles Eisenoxydul oxydirt erschien und nicht mehr auf Stickoxyd einwirkte. Das rückständige Gas bestand aus Stickstoff und etwas Stickoxyd, die vom Eisenoxydhydrat abfiltrirte Lösung enthielt Natriumhyponitrit und Ammon, aber kein Hydroxylamin. Der Verlauf der Reaction wird durch die Beschaffenheit des Eisenoxydulhydrates beeinflusst. Das durch Kalkmilch aus Eisenvitriol gefällte ist besonders activ und entwickelt Wasserstoff beim Stehen; ein mit starker Kalilauge gefälltes und dadurch dichter gewordenes reducirt Stickoxyd nur zu Ammoniak, Stickoxydul und Stickstoff, ohne dass Hyponitrit gebildet zu werden scheint. Ausgewaschenes Eisenoxydulhydrat verwandelt Stickoxydgas bei Abwesenheit von freiem Alkali nur in Stickstoff und Stickoxydulgas. Wird Natriumnitrit mit Eisenoxydulhydrat und Wasser gemischt, so tritt nach wenigen Minuten energische Reaction unter heftigem Aufschäumen ein. Wenn jede Gasentwickelung vorüber ist finden sich in der alkalischen Lösung ansehnliche Mengen Hyponitrit, aber kein Hydroxylamin. Die entbundenen Gase bestehen aus wechselnden Mengen Stickgas und Stickoxydulgas. Die Ausbeute ist von dem Verhältniss der angewandten Mengen Natriumnitrit und Eisenoxydul abhängig. Die beiden wirken in dem Verhältnisse $NaNO_2 : Fe(OH)_2$ auf einander ein. Ist viel Eisenoxydul vorhanden, so kann unter Umständen die gesammte Menge Nitrit zu Ammoniak und Stickstoff reducirt werden. Eine Mischung von Natriumhyponitrit mit Eisenoxydulhydrat und Wasser entwickelte langsam Stickstoff. Als die Entwickelung aufgehört hatte, fand sich in der Lösung weder eine Spur von Hydroxylamin noch von Ammoniak. Auch Natriumamalgam reducirt das Hyponitrit nur zu Stickstoff, während es auf das Natriumnitrit unter Bildung von Ammoniak und Hydroxylamin einwirkt.

Lässt man Eisenoxydulhydrat auf Natriumnitratlösung einwirken, so entsteht kein Hyponitrit und kein Hydroxylamin, aber eine geringe Menge Ammoniak; ähnlich ist der Vorgang mit Kaliumnitrat. Silbernitrat setzt sich mit Eisenoxydulhydrat rasch zu Ferronitrat und Silberoxyd um, welches durch überschüssiges Eisenoxydul zu metallischem Silber reducirt wird. Die oben beschriebenen Versuche bestätigen die Beobachtung von Zorn (*diese Berichte* XV, 1258), dass Eisenoxydulhydrat Natriumnitrit zu Hyponitrit reducire und widerlegen die gegentheilige Behauptung von Divers und Haga. Dagegen konnte Zorn's Angabe, den Angriff der Nitrate durch Eisenoxydulnitrat betreffend, nicht bestätigt werden. Um Natriumhydrat frei von Nitrit und Nitrat zu erhalten, lässt man auf die heisse concentrirte Lösung desselben ein an Natrium reiches Natriumamalgam einwirken. Nitrat und Nitrit werden dadurch in Hyponitrit und Hydroxylamin verwandelt, welche durch Erhitzen der Lösung bis zum Sieden zerlegt und ausgetrieben werden. Schertel.

Ueber die Entwicklung von Chlor bei der Darstellung des Sauerstoffes aus Kaliumchlorat von Felix Bellamy (*Moniteur Scientifique* [4] 1, 1145—1159). Jede der Substanzen, welche zur Beförderung der Sauerstoffentwicklung dem Kaliumchlorate beigemischt werden kann, giebt Veranlassung zur Entbindung von Chlor. Die Hauptmenge desselben tritt zu Anfang der Zersetzung auf. Alle Substanzen, welche die Zersetzung des Chlorates begünstigen, sind saurer Natur, oder vermögen nach Aufnahme von Sauerstoff die Rolle von Säuren zu spielen, wie die Oxyde des Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel; andere wieder verdanken ihre Wirksamkeit fremden Beimengungen saurer Natur, wie Colcotar, welcher oft basisches Sulfat enthält. Die Hyperoxyde geben abwechselnd Sauerstoff ab und nehmen wieder Sauerstoff auf. Indem sich vorübergehend Chromate Permanganate u. s. w. bilden, müssen Chlor oder chlorhaltige Verbindungen frei werden, und der Rückstand nach beendeter Zersetzung alkalische Reaction besitzen. Wird dagegen das Chlorat mit einem basischen Oxyde, mit Kalk, Magnesia oder Natron versetzt, so beobachtet man keine Chlorentwicklung aber auch keine beschleunigte Zersetzung des Chlorates. Für die Reaction zwischen Manganhyperoxyd und Kaliumchlorat stellt Verfasser folgende drei Gleichungen auf: 1. $KClO_3 + MnO_2 = KMnO_4 + O + Cl$; 2. $KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$ 3. $K_2MnO_4 + MnO_2 + KClO_3 = 2KMnO_4 + KCl + O$. Schertel.

Ein Doppelsulfat von Blei und Aluminium von G. H. Bailey (*Journ. Soc. Chem. Industry* 6, 415). Aus einer Beize, welche durch auflösen und mischen von Alaun, Bleiacetat und Bleinitrat bereitet worden war, schieden sich in der Winterkälte schöne, undurchsichtige

Krystalle von regulären, zu kreuzförmigen Aggregaten verwachsenen Octaëdern aus. Dieselben veränderten sich nicht an der Luft und waren unlöslich in Wasser. Aus der Analyse berechnete sich die Formel $Pb_2Al_2(SO_4)_5 20H_2O$. Das Krystallwasser entweicht bei 150° bis auf geringe Spuren, welche erst bei 250° ausgetrieben werden.

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber Darstellung α-bromirter Säuren von Volhard (*Ann.* 242, 141—163). Nach dem von Hell (*diese Berichte* XIV, 891) angegebenen Verfahren zur Bromirung von Bernsteinsäure, wird Bernsteinsäure mit rothem Phosphor vermischt, dann die zur Bildung von Succinylbromür nöthige Brommenge zugesetzt und darauf mit der zur Substituirung von 1 Atom Wasserstoff nöthigen Brommenge in geschlossenem Gefäss auf 100° erhitzt. Die Mengenverhältnisse für Umwandlung des Hydrats in Bromür berechnet Hell nach der Gleichung: $2\,C_4H_6O_4 + PBr_5 = 2\,C_4H_4O_2Br_2 + H_2PO_4 + HBr$. Volhard hat nun dies Verfahren in vorliegender Abhandlung derart verbessert (indem er u. A. das Erhitzen in geschlossenem Gefässe vermied), dass es zur Darstellung α-substituirter, ein- und zweibasischer Säuren bequem benutzt werden kann.

1. Bernsteinsäure. Die zur Bromirung der Bernsteinsäure nöthigen Mengenverhältnisse werden richtiger angezeigt durch die Gleichung: $3\,C_4H_6O_4 + 2\,PBr_5 = 3\,C_4H_4O_2Br_2 + 2\,HPO_3 + 4\,HBr$; da aber vollständige Bromirung nur durch Ueberschuss von Brom und Phosphor erreicht wird, so gilt die Gleichung: $3\,C_4H_6O_4 + 2\,{}^1/_x\,P + 16\,{}^5/_x\,Br = 3\,C_4H_3Br_3O_2 + 2\,HPO_3 + 7\,HBr + {}^1/_x\,PBr_5$, in welcher $x = 6$ bis 5 gesetzt wird. Da bei diesem Verfahren (Beschreibung s. im Orig.) eine sehr heftige Reaction eintritt, eignet es sich für die Verarbeitung kleiner Mengen; für grössere Mengen ist es zweckmässiger, statt der Bernsteinsäure ihr Anhydrid oder statt des Phosphors und Broms fertiges Phosphorbromür anzuwenden. In allen Fällen resultirt zunächst Bromsuccinylbromid, welches beim Filtriren durch Glaswolle von auskrystallisirtem Anhydrid und Phosphorverbindungen befreit und durch Eintröpfeln in siedend heisses Wasser in Brombernsteinsäure verwandelt wird; der entstandenen Lösung wird durch die Säure durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether entzogen. Sie schmilzt nach dem Reinigen bei 159°. Die Ausbeuten betrugen: I) aus 118 g

Bernsteinsäure mit Brom und Phosphor: 91 g Brombernsteinsäure + 39 g Fumarsäure, d. h. zusammen 80 pCt.; II) aus 45 g Bernsteinsäure mit Phosphorbromür: 69 g = 90 pCt. Brombernsteinsäure; III) aus 300 g Anhydrid mit 36 g Phosphor und 1200 g Brom: 1030 g Rohbromid, von welchem 249 g lieferten 140 g Brombernsteinsäure d. h. 93 pCt.; IV) aus 100 g 70 procentigem Anhydrid[1]) mit 387 g Brom und 14.5 g Phosphor: 154 g = 82 pCt. Brombernsteinsäure. Zur Ueberführung des Bromids in neutrale Ester wird es unter Abkühlung in das dreifache der berechneten Menge des betreffenden Alkohols eingegossen und diese Mischung in einen auf dem Wasserbade erhitzten Kolben eingetröpfelt, darnach der Alkohol verdunstet u. s. w.; der Aethylester siedet bei 150 — 160° unter 50 mm, der Methylester bei 132 — 136° unter 30 mm Druck. — Zur Ueberführung in Fumarsäure lässt man das rohe Bromsuccinylbromid aus 100 g Bernsteinsäure rasch in 250 g kochendes Wasser fliessen, kocht noch ¼ Stunde, giebt dann soviel kochendes Wasser zu, dass alles gelöst ist, filtrirt und lässt erkalten. — Brombernsteinsäureester und Cyankalium sollen nach Orlowsky (*diese Berichte* IX, 1604) Cyanbernsteinsäureester geben; Verfasser vermochte letzteren nicht zu fassen, beobachtete dagegen, dass Brombernsteinsäuremethylester durch Cyankalium sowie durch eine Mischung von Natriumacetat mit Calciumcarbonat in Fumarsäuremethylester übergeht.

2. Zur Darstellung α-gebromter Fettsäuren lässt man Brom anfangs langsam, später rasch zu einem Gemisch von Fettsäure und rothem Phosphor fliessen, indem man Brom und Phosphor in grösserer Menge anwendet, als folgende Gleichung angiebt: $3\,RCH_2CO_2H + P + Br_8 = 3\,R.CHBr.COBr + HPO_3 + 2\,HBr$. Auf diese Weise wurden bereitet die gebromten Derivate der Essig-, Propion-, *n*- und *i*-Buttersäure und *i*-Valeriansäure. Die α-Brompropionsäure bildet prismatische, bei 24.5° schmelzende Krystalle; die α-Bromisovaleriansäure krystallisirt aus Aether in glänzenden, bei 40° schmelzenden Prismen, destillirt, entgegen Cahours' und Anderer Angaben, unter sehr geringem Zerfall bei 220° und ganz unzersetzt bei 150° unter 40 mm Druck; ihr Aethylester destillirt unzersetzt bei 186° resp. unter 40 mm Druck bei 110—115°. Gabriel.

Ueber die Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe mit den Radicalen der aromatischen Reihe von A. Michaelis. [10. Abhdlg.]: **Ueber die drei isomeren Tritolylstibine** von A. Michaelis und U. Genzken (*Ann.* 242, 164—188). Die wesentlichen Ergebnisse vorliegender Abhandlung sind bereits von den Ver-

[1]) Durch zweimalige Destillation der Bernsteinsäure entstehend; letztere geht also, entgegen Burcker (*Ann. chim. phys.* [5] 26, 435), durch Destillation nicht in reines Anhydrid über.

fassern in *diesen Berichten* XVII, 924 mitgetheilt. Nachzutragen ist folgendes. *p*-Tritolylstibinquecksilberchlorid $(C_7H_7)_3Sb.HgCl_2$ bildet Krystalle, welche gegen 165° erweichen, gegen 175° schmelzen und beim Kochen mit Alkohol *p*-Tolylquecksilberchlorid geben. — *o*-Tritolylstibin $(C_7H_7)_3Sb$ stellt kleine, bei 79—80° schmelzende Krystalle dar, welche sich leicht in Chloroform, Benzol, Aether und Petroleumäther, schwieriger in Alkohol lösen, und sich in *o*-Tritolylstibinquecksilberchlorid überführen lassen; letzteres bildet Blättchen, erweicht bei 125° und schmilzt unter Zerfall bei 135°. *o*-*p*-Tritolylstibinbromid schmilzt bei 185 bis 186°; das daraus bereitete Stibin tritt in feinen, bei 110—111° schmelzenden Nadeln auf und bildet ein Quecksilberchloriddoppelsalz in feinen, bei 164—165° schmelzenden Nädelchen. — *o*-Tritolylstibinchlorid (gelbe Nadeln), resp. -bromid (kleine Krystalle) resp. -jodid (krystallinisches Pulver) schmelzen bei 178—179°, resp. 209—210° resp. bei 174—175°. *o*-Tritolylstibinoxyd ist ein amorphes, gegen 220° schmelzendes Pulver. — *m*-Tritolylstibin schmilzt bei 67—68°, hat die Dichte $d\,^{15.7}_{4^0} = 1.3957$ und bildet mit Quecksilberchlorid die Verbindung $(C_7H_7)_3Sb.HgCl_2$, welche gegen 100° erweicht, gegen 140° unter Zerfall schmilzt und im Gegensatz zur entsprechenden *o*-Verbindung und analog der *p*-Verbindung durch Kochen mit Alkohol *m*-Tritolylquecksilberchlorid $C_7H_7.HgCl$ (Nädelchen vom Schmp. 159—160°) liefert. *m*-Tritolylstibinchlorid (Nadeln) resp. -bromid (Krystalle) resp. -jodid (schwierig krystallisirbar) schmelzen bei 137—130° resp. 113° resp. 138—139°. *m*-Tritolylstibinoxyd ist ein gelblich-weisses, amorphes Pulver, welches gegen 185° erweicht und gegen 210° durchsichtig wird; sein basisches Acetat $(C_7H_7)_3SbO.C_2H_4O_2$ krystallisirt aus Eisessig in derben Krystallen vom Schmp. 142—143°. *m*-Tritolylstibinsulfid fällt beim Einleiten in Schwefelwasserstoff in eine alkoholisch-ammoniakalische Lösung der *m*-Tritolylstibinhalogenide aus und krystallisirt aus alkoholhaltigem Benzol in Nadeln vom Schmp. 162 bis 163°. Gabriel.

Ueber Diphtalylsäure von C. Graebe und P. Juillard (*Ann.* 242, 214—257). Nach der von Ador aufgestellten Constitutionsformel erscheint Diphtalylsäure als Benzildi-*o*-carbonsäure $CO_2H\,C_6H_4.CO.CO.C_6H_4.CO_2H$. Die Verfasser haben deshalb untersucht, ob sich die Umwandlungen des Benzils im allgemeinen auch bei der Diphtalylsäure durchführen lassen; sie haben in der That gefunden, dass in analoger Weise, wie Benzil $(C_6H_5.CO)_2$ in Benzilsäure $(C_6H_5)_2.C(OH)CO_2H$, so auch Diphtalylsäure in eine Benzhydroltricarbonsäure $(CO_2H.C_6H_4.)_2C(OH).CO_2H$ übergeführt

werden kann. Diese und andere Umwandlungen der Diphtalylsäure und Metamorphosen der erhaltenen Producte werden im Folgenden kurz beschrieben.

I. Diphtalylsäure. Zur Darstellung dieser Säure benutzt man zweckmässig entweder Diphtalyl, welches nach der von Graebe und Guye (*diese Berichte* XIX, 695 Ref.) aus Phtalsäureanhydrid und Phtalid unter Zusatz von Natriumacetat bereitet und dann in alkoholischer Lösung (als Diphtalyllactonsäure, vgl. Graebe und Schmalzigaug, ebend. XVIII, 270 Ref.) quantitativ durch die berechnete Menge Kaliumpermanganat, Chlor oder Brom zu Diphtalylsäure oxydirt wird. Ebenso vortheilhaft kann man die Säure bereiten, wenn man Phtalsäureanhydrid mit Zinkstaub und einem Gemisch von Essigsäure und -anhydrid (vgl. auch Wislicenus, *diese Berichte* XVII, 2178) reducirt und die entstandenen Reactionsproducte (Diphtalyl, Hydrodiphtalyl, Hydrodiphtalyllactonsäure) wie oben mit Brom oxydirt. Die Diphtalylsäure löst sich am besten in Phenol und schmilzt bei 270—272°; ihr Silbersalz giebt mit Jodmethyl den Methyläther $C_{16}H_8O_6(CH_3)_2$ (citronengelbe Täfelchen, Schmp. 191—192°) und mit Jodäthyl den Aethyläther (citronengelbe, bei 154—155° schmelzende Nadeln). Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff und Aethylalkohol auf Diphtalsäure erhält man farblose, bei 174° schmelzende Nadeln von der Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_6$, welche indess nicht den sauren Aether darstellen, da sie von verdünnter Natronlauge nicht angegriffen werden; wird Methylalkohol statt des Aethylalkohols benutzt, so bilden sich farblose, bei 275—276° schmelzende Krystalle, deren Zusammensetzung noch nicht sicher ermittelt werden konnte. — Bei der Reduction der Diphtalylsäure mittelst Jodwasserstoffs und Phosphors wird ausser Dibenzyldicarbonsäure (Dobreff, *diese Berichte* XX, Ref. 377) Diphtalyl (20—25 pCt.) erhalten. — Durch 7—8stündiges Erhitzen mit 10 Th. Acetanhydrid auf 200° geht die Diphtalylsäure in ihr Anhydrid $C_{16}H_8O_5$ über, welches aus Eisessig gut krystallisirt, bei 164°5—165° schmilzt, von Aetznatron nicht sofort gelöst wird und wahrscheinlich ein Dilacton ist. — Durch Digestion mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol bei 100° liefert Diphtalylsäure feine, bei 285—286° schmelzende Nadeln von $C_{16}H_8N_2O_4$ (kaum in Aether, Alkohol, Chloroform und Wasser, besser in Eisessig, am besten in Phenol löslich); nimmt man die Digestion im offenen Gefäss vor, so resultirt eine bei 150—152° schmelzende Verbindung $C_{16}H_8NO_5(C_2H_5)$ (längliche Tafeln aus verdünntem Alkohol), welche durch Lösen in Alkali und darauf folgenden Zusatz von Mineralsäure eine bei 178—179° schmelzende Säure ergiebt. — Unter dem Einflusse des Lichtes nimmt eine ammoniakalische, mit etwas Aether und Alkohol versetzte Lösung der Diphtalylsäure die charakteristische Färbung der Diphtalyllactonsäure an.

II. Benzhydroltricarbonsäure, $(CO_2H.C_6H_4)_2C(OH)CO_2H$, wird erhalten, wenn man 12 g Diphtalylsäure in 100 g 40 pCt. Natronlauge löst, zum Sieden erwärmt und 2—3 Minuten lang auf 110—115° erhält; aus der so bereiteten Lösung wird durch Salzsäure das Lacton der neuen Säure $CO\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}\right\}C(CO_2H)C_6H_4.CO_2H$ gefällt, (wenig in kaltem Wasser und Chloroform, reichlich in Aether und Alkohol löslich), welches mikroskopische Kryställchen bildet, sehr rasch erhitzt bei 170° unter Zerfall schmilzt, einen krystallisirten Methylester $C_{16}H_8O_6(CH_3)_2$ (Schmp. 147—148°) resp. Aethylester $C_{16}H_8O_6(C_2H_5)_2$ (Schmp. 108°) bildet und durch Kochen mit reinem oder verdünntem Alkohol oder durch Erhitzen auf 140—150° in Kohlensäure und das Lacton der Benzhydroldicarbonsäure $CO\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C\end{matrix}\right\}CH.C_6H_4.CO_2H$ zerfällt.

III. Diphenylmethantricarbonsäure, $(CO_2H.C_6H_4)_2CH.CO_2H$, entsteht, wenn 1 Mol. Lacton der Benzhydroltricarbonsäure mit $^2/_3$ Atom Phosphor und 50procentiger Jodwasserstoffsäure 8 bis 10 Stunden auf 170° erhitzt wird; die mit Soda extrahirte und dann mit Mineralsäure gefällte neue Säure krystallisirt mit 1 H_2O, schmilzt bei 218—220° unter beginnendem Zerfall, löst sich in Wasser zu 0.095 pCt. bei 25°, giebt einen bei 145° (corr.) schmelzenden Methylester und verwandelt sich durch vollständiges Erhitzen auf 250 bis 270° unter Wasseraustritt in eine rothe (nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Eisessig noch röthliche) Verbindung $C_{16}H_8O_4$ vom Schmp. 260—261°. Zur Darstellung von

IV. Benzhydroldicarbonsäure, $(CO_2H.C_6H_4.)_2CH.OH$, erhitzt man die Lösung von 1 Th. Diphtalylsäure in 10 Th. 50 pCt. Kalilauge 2—5 Minuten lang auf 125—130°; aus dieser Lösung wird das Lacton der neuen Säure $C_{15}H_{10}O_4$ (vgl. sub II) durch Salzsäure abgeschieden und aus Alkohol in klinorhombischen Krystallen erhalten; es schmilzt bei 203° (corr.) löst sich in Wasser zu 0.022 pCt. bei 23°, geht durch Erhitzen unter Sublimation in ein pulveriges, bei 171° schmelzendes Isomeres über und bildet folgende Salze u. s. w.: $(C_{15}H_9O_4)_2Ba + 2^1/_2H_2O$ pulvrig; $(C_{15}H_9O_4)_2Cu + 3H_2O$ grünblau, wasserunlöslich; $C_{15}H_9O_4Ag$ schwerlöslich; $C_{15}H_9O_4.CH_3$ Blättchen vom Schmp. 154—155°; $C_{15}H_9O_4.C_2H_5$ Nadeln vom Schmp. 99°5; Amid $C_{15}H_9O_3.NH_2$ Nadeln vom Schmp. 158—160°. Das Baryumsalz der Benzhydroldicarbonsäure $C_{15}H_{10}O_5Ba + H_2O$ stellt eine weisse Fällung dar. Aus dem Lacton der letzteren Säure erhält man ferner: 1) durch Digestion mit alkoholischem Phenylhydrazin: farblose mikroskopische Krystalle von $C_{21}H_{16}N_2O_3$ ($= C_{15}H_{10}O_4 + C_6H_8N_2 - H_2O$), 2) durch Erhitzen mit Salpeterschwefelsäure: ein bei 270—280° schmelzendes Dinitroproduct, welches mit Alkohol

und Salzsäure in einen Aether $C_{15}H_7O_4(NO_2)_2C_2H_5$ (Schmp. 146—148°) übergeht.

V. Benzophenondicarbonsäure, $CO(C_6H_4.CO_2H)_2$, entsteht, wenn man 10 g Lacton der Benzhydrodicarbonsäure und 5 g trockene Soda im 200 g Wasser gelöst, mit einer heiss gesättigten Lösung von 6.5 g Chamäleon 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, dann filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure fällt; die neue Säure ist wenig in Wasser, besser in Alkohol, Aether und Essigsäure löslich, beginnt bei 150—155° unter Wasserabgabe zu schmelzen, ist aber erst gegen 200° völlig flüssig (als Anhydrid), anhydrisirt sich ferner in wässriger Lösung durch längeres Kochen und in gesättigter alkoholischer Lösung durch Zusatz concentrirter Salzsäure und bildet folgende Verbindungen: $C_{15}H_8O_5Ba + 5H_2O$ glänzende Prismen (das bei 200° entwässerte Salz geht durch stärkeres Erhitzen in Anthrachinon über: $C_{15}H_8O_5Ba = C_{14}H_8O_2 + BaCO_3$); $C_{15}H_8O_5(CH_3)_2$ Blättchen vom Schmelzpunkt 85—86°, $C_{15}H_8O_5(C_2H_5)_2$ Prismen vom Schmelzpunkt 73 bis 74°. Das bei der Anhydrisirung der Benzophenondicarbonsäure (s. weiter oben) entstehende Product $C_{15}H_8O_4$ wird als Dilacton $CO\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}\right\}C\left\{\begin{matrix}O_6H_4\\O\end{matrix}\right\}CO$ aufgefasst; es bildet Blättchen, löst sich nicht in Wasser und Aether, wenig in kaltem Alkohol, reichlich in Benzol, Chloroform und heissem Eisessig, schmilzt bei 212°, sublimirt unzersetzt, wird durch Zinkstaub und Eisessig zu dem Lacton der Benzhydroldicarbonsäure reducirt, geht durch alkoholisches Ammoniak bei 130—140° in Benzophenondicarbonsäurediimid, $C_{15}H_{10}O_2N_2$, (aus Alkohol oder Eisessig in Nadeln vom Schmelzpunkt 284—286°) und durch salzsaures Hydroxylamin und Alkohol in einen bei 146 bis 149° schmelzenden Aethyläther eines weiter unten genannten Acetoxims, $C_{14}H_8NO_4(C_2H_5)$ über. — Aus benzophenondicarbonsaurem Ammoniak entsteht beim Erhitzen Benzophenondicarbonsäureimid, $C_{15}H_9O_3N$, welches aus Alkohol in farblosen, bei 251—252° schmelzenden Blättchen anschiesst; das Acetoxim der Benzophenondicarbonsäure $C_{14}H_9NO_4$ wird aus der Säure durch Erwärmen mit alkoholischem Hydroxylaminchlorhydrat in farblosen, bei 213—214° schmelzenden Krystallen erhalten; das Phenylhydrazid der Säure $C_{21}H_{18}O_5N_2$ stellt alkohollösliche, gelbe Nadeln dar, schmilzt bei 155° und geht dabei unter Austritt von $2H_2O$ in eine Verbindung $C_{21}H_{14}O_3N_2$ über, welche gelblich weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 230° darstellt und auch aus dem Dilacton und Phenylhydrazin sich bildet. Um

VI. Diphenylmethandicarbonsäure, $CH_2(C_6H_4.CO_2H)_2$, zu bereiten, werden 11 g Lacton der Benzhydroldicarbonsäure mit 0.9 g rothem Phosphor und 5—6 g 50-procentiger Jodwasserstoffsäure 7—8 Stunden auf 170—180° erhitzt, das Product ausgewaschen, mit

Soda behandelt und die Lösung mit Salzsäure versetzt; die neue Säure krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 254°5 schmelzenden Individuen, löst sich kaum in Wasser, wenig in Chloroform, geht beim Sublimiren (280°) partiell in Anthrachinon über und liefert folgende Derivate: $C_{15}H_{10}O_4Ba + 6H_2O$ (Krystalle) und $C_{15}H_{10}O_4(CH_3)_2$ vom Schmelzpunkt 43—44°.

VII. Anthracenderivate. In α-Anthranolcarbonsäure, $C_6H_2\left\langle\begin{matrix}C(OH)\\CH\end{matrix}\right\rangle C_6H_3.CO_2H$, geht Benzhydroldicarbonsäure-Lacton über, wenn das sub VI angegebene Gemisch mit Phosphor und Jodwasserstoff bis auf 210—220° erhitzt wird; die neue Säure ist sehr löslich in Alkohol und Aether, krystallisirt schwer und schmilzt bei 252 bis 253°. — Reducirt man das nämliche Lacton (4 g) mit 1 g rothem Phosphor und 5—6 g Jodwasserstoffsäure 8 Stunden bei 180—190°, so resultirt in gelben, bei 209° schmelzenden Nadeln α-Dihydroanthracencarbonsäure, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_3.CO_2H$; wird endlich mit der 6 Atom entsprechenden Menge Jodwasserstoff und Phosphor auf 190—200° erhitzt, so bildet sich α-Methylanthracenhexahydrür, $C_{15}H_{18}$, in farblosen, bei 60—70° schmelzenden Blättchen (vielleicht mit Di- und Tetrahydrür gemischt), welches beim Destilliren durch eine glühende Röhre in α-Methylanthracen (Schmelzpunkt 195°? schwerlöslich in kaltem Alkohol) und durch Oxydation mit Chromsäure und Eisessig in α-Methylanthrachinon (gelbe, bei 152—154° schmelzende Nadeln) übergeht. Gabriel.

Ueber den Bitterstoff der Kalmuswurzel, Entgegnung von H. Thoms (*Ann.* 242, 257—260), auf Geuther's Bemerkungen (*diese Berichte* XX, Ref. 575). Letzterer erwidert ebenda S. 260.

Gabriel.

Ein Diterebenthyl wird nach Adolphe Renard (*Compt. rend.* 105, 865—868) als Hauptproduct aus den bei der Destillation des Colophonium entfallenden Harzölen gewonnen, wenn man letztere mit Natronlauge und Wasser wäscht und dann wiederholt fractionirt. Der Körper hat die Formel $C_{20}H_{30}$, ist farblos und ölig, siedet bei 343—346°, hat die Dichte 0.9688 bei 18°, dreht in 10 cm langer Schicht + 59° (Natriumlicht), verharzt an der Luft, giebt mit kalter rauchender Salpetersäure ein gelbes, pulveriges Trinitroproduct, $C_{20}H_{27}(NO_2)_3$, verbindet sich mit Chlorwasserstoff zu $C_{20}H_{30}\,{}^1/_2\,HCl$ (flüssig), liefert mit Brom in Schwefelkohlenstoff ein zersetzliches Dibromid, $C_{20}H_{30}Br_2$, und mit Brom und Wasser einen Körper, $C_{20}H_{24}Br_6$ (dunkelbraun, unter 100° schmelzend). Bringt man den Kohlenwasserstoff allmählich mit Schwefelsäure zusammen, verdünnt nach einigen Stunden mit Wasser und schüttelt mit Petroläther, so bilden sich

3 Schichten, deren mittlere die Sulfonsäure, $C_{20}H_{29}(SO_3H)$ enthält. Letztere wird in das Ammoniumsalz verwandelt, als solches durch Zusatz von Kochsalz gefällt, dann mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Benzol ausgeschüttelt, welches sie beim Verdunsten als wasserlösliche, braunschwarze Masse zurücklässt; Verfasser hat das Ammonium-, Baryum-, Calcium-, Kupfer- und Bleisalz der Säure dargestellt. Gabriel.

Ueber Salze des Acetylacetons von Alphonse Combes (*Compt. rend.* **105**, 868—871). Das Acetylaceton (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 285) lässt sich in das Natrium- resp. Kaliumsalz $CH_3.CO.CHR.COCH_3$ (orthorhombische Prismen) überführen, wenn man seine alkoholische Lösung mit der berechneten Menge alkoholischen Natrons resp. Kalis ersetzt; diese Salze sind ziemlich löslich in absolutem Alkohol, aber unlöslich in Aether. Eine warme, wässerige Lösung von Acetylaceton löst Magnesiumcarbonat unter Kohlensäureentwicklung auf und liefert beim Erkalten und Verdunsten im Vacuum orthorhombische Prismen von $(C_5H_7O_2)_2Mg$. Das Aluminiumsalz $(C_5H_7O_2)_6Al_2$ wird beim Vermischen von Acetylaceton mit einer Auflösung von Thonerde in verdünnter Salzsäure als wasserunlösliche Fällung erhalten, welche aus Alkohol oder Aether in perlmutterglänzenden Krystallen anschiesst. Das Kupfersalz $(C_5H_7O_2)_2Cu$ krystallisirt in wasserunlöslichen, orthorhombischen, fahlblauen Prismen; das Eisensalz wird in lebhaft rothen Krystallen erhalten, wenn man die Lösung von Acetylaceton mit Eisenchlorid versetzt, die dunkelrothe Lösung (Reaction auf Acetylaceton!) mit Aether auszieht und das rothe Extract verdunstet. Das Bleisalz wird analog dem Magnesiumsalz dargestellt. Die vorangehenden und anderweitigen Versuche suche zeigen, dass Acetylaceton sämmtliche Carbonate, selbst Kaliumcarbonat zerlegt, also wie eine starke Säure auf Metallsalze wirkt, sich aber insofern von einer Säure unterscheidet, dass 1. seine Alkalisalze durch warmes Wasser in Aceton und Acetat zerfallen, 2. sein Aluminium- und Eisensalz in alkoholischer Lösung durch Ammoniak nicht zerlegt werden, und 3. sein Natriumsalz sich mit Jodmethyl zu einem neuen Diketon, Methylacetylaceton, Sdp. 165°, umsetzt. Gabriel.

Ueber eine neue Bildungsweise der Saffranine von Ph. Barbier und Léo Vignon (*Compt. rend.* **105**, 939—941). Da das Phenosaffranin durch Oxydation einer Mischung von *p*-Phenylendiamin und Anilin entsteht, ($C_6H_4(NH_2)_2 + 2C_6H_5NH_2.HCl + O_4 = 4H_2O + C_{18}H_{15}N_4Cl$), letztere beiden Componenten aber bei der Reduction von Amidoazobenzol auftreten ($C_{12}H_{11}N_3 + H_4 = C_6H_4(NH_2)_2 + C_6H_5NH_2$), so haben Verfasser direct aus Amidoazobenzol und Nitrobenzol Phenosaffranin und zwar nach folgender Reaction:

$C_{12}H_{11}N_2 + C_6H_5NO_2 + HCl + H_2 = C_{18}H_{15}N_4Cl + 2H_2O$ dargestellt. 1 Mol. salzsaures Amidoazobenzol wurde mit der zur Entwicklung von H_2 nöthigen Menge Eisen und Salzsäure sowie mit Nitrobenzol am Rückflusskühler auf 180° 3 Stunden lang erhitzt, dann das überschüssige Nitrobenzol abgeblasen, die wässrige Lösung mit Ammoniak versetzt, filtrirt und das Phenosaffranin mit Kochsalz gefällt. — Amidoazo-*o*-toluol wird auf analogem Wege in ein Saffranin übergeführt.

Gabriel.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Gemische von Morphin mit zweibasischen Säuren von P. Chastaing und E. Barillot (*Compt. rend.* 105, 941—943). Wird Morphin mit Vitriolöl auf 120° erhitzt und das Reactionsproduct mit Wasser gewaschen, dann sehr kurze Zeit mit Alkalilösung behandelt und schliesslich mit Säure neutralisirt, so resultirt eine schwerlösliche Verbindung, welche nach Abzug der stets darin enthaltenen Schwefelsäure die Formel $C_{28}H_{34}N_2O_8$ aufweist. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man 1 Th. Morphin und 2 Th. Oxalsäure mit 1.5 Th. Vitriolöl auf 115—120° erhitzt und das Product wie zuvor behandelt. Mittelst Malonsäure erhält man unter denselben Bedingungen einen Körper $C_{30}H_{38}N_2O_{10}$, mittelst Bernsteinsäure die Verbindung $C_{32}H_{42}N_2O_{12}$. Alle diese Körper sind farblos, amorph, färben sich an der Luft und besonders am Licht grün, lösen sich wenig in kaltem, ziemlich in kochendem Wasser und werden von wässerigen, besser alkoholischen Alkalilösungen aufgenommen; färben sich alsdann an der Luft roth und geben darnach mit Säuren übersättigt blaue Flocken, welche sich aus ihrer Lösung in Aether oder Chloroform in schönen, blauen Krystallen abscheiden. Diese Krystalle scheinen stets die Formel $C_{26}H_{22}N_2O_4$ zu besitzen.

Gabriel.

Ueber α-Alkylcinchoninsäuren und α-Alkylcinchonine von Oscar Doebner (*Ann.* 242, 265—289). Wie der Verfasser bereits in *diesen Berichten* XX, 277 kurz mitgetheilt hat, liefern die Aldehyde, wenn sie mit Brenztraubensäure und Anilin in alkoholischer Lösung digerirt werden, α-Alkylchinolin-γ-carbonsäuren (Alkylcinchoninsäuren). Die vorliegende Abhandlung enthält die ausführliche Beschreibung der aus Propylaldehyd, Isobutylaldehyd, Isovaleraldehyd und Furfurol entstehenden Producte und ihrer Derivate, aus welcher zur Ergänzung der früheren Angaben (loc. cit.) folgendes angeführt werden möge. 1) α-Aethylcinchoninsäure krystallisirt mit $2\,H_2O$, bildet die Salze $C_{12}H_{11}NO_2 . HCl$, kleine Krystalle $(C_{12}H_{11}NO_2)_2H_2PtCl_6 + H_2O$ orangegelbe Nädelchen, $C_{12}H_{11}NO_2Ag$ weisse Fällung. α-Aethylchinolin: sein Pikrat schmilzt bei 148°, sein Jodmethylat bei 180°. 2) α-Isopropylcinchoninsäure, krystallisirt mit $1^1/_2\,H_2O$; bei ihrer Darstellung tritt als Nebenproduct

ein alkaliunlöslicher, neutraler Körper $C_{19}H_{20}N_2O$ [wahrscheinlich $(CH_3)_2CH.CH:CH.C(NC_6H_5).CONHC_6H_5$] auf, welcher aus Eisessig in seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 222° anschiesst. Salze der Isopropylcinchoninsäure, $C_{13}H_{13}NO_2.HCl$, farblose Blättchen, $(C_{13}H_{13}NO_2.HCl)_4(!)PtCl_4 + H_2O$ fleischfarbene Nadeln, $(C_{13}H_{13}NO_2)_2HCl + AuCl_3$ citronengelbe Nadeln, $C_{13}H_{12}NO_2Ag$ weisse Fällung. Das α-Isopropylchinolinpikrat schmilzt bei 150°. 3) α-Isobutylcinchoninsäure krystallisirt mit $1^1/_2$ H_2O; bringt man die zur Darstellung dieser Säure dienenden Körper (Isovaleraldehyd, Brenztraubensäure und Anilin) nicht in alkoholischer, sondern in ätherischer Lösung zusammen, so resultirt eine neutrale Verbindung, $C_{70}H_{22}N_2O$, welche aus Alkohol in seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 160° anschiesst. Salze der Isobutylcinchoninsäure, $C_{14}H_{15}NO_2.HCl + H_2O$, Blättchen, $(C_{14}H_{15}NO_2)_2H_2PtCl_6$ verwitternde gelbe Krystallkörner; $C_{14}H_{14}NO_2Ag$ weisse Fällung. α-Isobutylchinolinpikrat schmilzt bei 161°. 4) Furfurol, Brenztraubensäure und Anilin geben a) in gekühlter ätherischer Lösung ein neutrales Product, $C_{20}H_{16}N_2O_2$, welches aus Eisessig in derben Nadeln krystallisirt und bei 185° unter Zerfall schmilzt; b) in alkoholischer Lösung α-Furfurcinchoninsäure, $C_{14}H_9NO_3$, welche schwer in kaltem Wasser, leicht in Aether, Alkohol und Benzol sich löst, grüngelbe Nadeln bildet, bei 210—215° unter Zerfall schmilzt, die Salze $C_{14}H_8NO_3Ag$ (Flocken), $(C_{14}H_9NO_3)_2H_2PtCl_6$ (orangerothe Nadeln) und $(C_{14}H_9NO_3)_2AuCl_3$ (citronengelbe Nädelchen) bildet und beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Kohlensäure und α-Furfurchinolin gespalten wird. Letzteres schmilzt bei 92°, siedet über 300°, riecht zimmtartig, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln und bildet die Salze $(C_{13}H_9NO)_2H_2PtCl_6 + 2\,H_2O$ hellgelbe, $C_{13}H_9NO.HCl + AuCl_3$ citronengelbe, $(C_{13}H_9NO)_2H_2Cr_2O_7$ orangerothe Nädelchen; das Pikrat schmilzt bei 186°. Gabriel.

Ueber α-Phenylcinchoninsäure und ihre Homologen von O. Döbner und M. Gieseke (*Ann.* 242, 290—300). Verfasser haben die im vorangehenden Referat erwähnte Reaction zu folgenden Synthesen verwerthet. 1) Benzaldehyd, Brenztraubensäure und Anilin geben a) in gekühlter ätherischer Lösung seidenglänzende, bei 225° unter Zerfall schmelzende Nadeln eines neutralen Körpers, $C_{22}H_{18}N_2O$; b) in warmer alkoholischer Lösung α-Phenylcinchoninsäure vom Schmp. 207° (vergl. *diese Berichte* XX, 280); letztere liefert die Salze $(C_{16}H_{11}NO_2)_2H_2PtCl_6$, ziegelrothe Nadeln, $C_{16}H_{10}NO_2Ag$, weisse Flocken, $(C_{16}H_{10}NO_2)_2Cu + H_2O$, grüne Flocken, $(C_{16}H_{10}NO_2)_2Pb + H_2O$, flockig, $(C_{16}H_{10}NO_2)_2Zn + H_2O$, flockig; 2) Benzaldehyd, Brenztraubensäure und *p*-Toluidin ver-

einigen sich a) in gekühlter ätherischer Lösung zu einer neutralen Verbindung, $C_{24}H_{22}N_2O$, welche aus Eisessig in gelblichen Nadeln vom Schmp. 204—205° anschiesst; b) in erwärmter alkoholischer Lösung zu *p*-Methyl-α-phenylcinchoninsäure, $C_{17}H_{13}NO_2$, welche aus Alkohol in gelblichen Nadeln krystallisirt, bei 228° schmilzt, die Salze $(C_{17}H_{13}NO_2)_2H_2PtCl_6$, (goldgelbe Nadeln), $C_{17}H_{12}NO_2Ag$, (Flocken), $(C_{17}H_{12}NO_2)_2Cu$, (grüne Flocken) und $(C_{17}H_{12}NO_2)_2Pb$, (Flocken), bildet und mit Natronkalk destillirt *p*-Methyl-α-phenylchinolin liefert. Letzteres krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelblichen, bei 68° schmelzenden Nadeln und bildet ein Platinsalz, $(C_{16}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$, in goldgelben Nadeln. 3) Benzaldehyd, Brenztraubensäure und *o*-Toluidin geben *o*-Methyl-α-phenylcinchoninsäure, $C_{17}H_{13}NO_2$, aus Alkohol in gelblichen, bei 245° schmelzenden Nadeln krystallisirend, welche die Salze $C_{17}H_{12}NO_2Ag + H_2O$, (Nadeln) und $(C_{17}H_{12}NO_2)_2Cu + H_2O$, grüne Flocken bildet und mit Natronkalk destillirt in *o*-Methyl-α-phenylchinolin, $C_{16}H_{13}N$, aus Alkohol Blättchen, vom Schmp. 49—50°, übergeht; das Platinsalz der Base bildet ziegelrothe Nadeln. Gabriel.

Die Jodalkylate des Chinaldins sind nach Max Möller (*Ann.* 242, 300—312) in ihrem Verhalten gegen Alkalien den Jodalkylaten des Chinolins durchaus ähnlich. Sie gehen mit concentrirtem Alkali bei Luftzutritt erwärmt in carmoisinrothe Farbstoffe über, werden in wässeriger Lösung durch Ammoniak und Alkalicarbonat nicht verändert, während durch Aetzalkalien die Ammoniumbasen $(C_{10}H_9NR)_2O$ in öligen, amorph erstarrenden Tropfen abgeschieden werden; letztere sind, frisch gefällt, ätherlöslich, röthen sich an der Luft, bilden beim Erwärmen carmoisinrothe Farbstoffe, werden von Säuren gelöst, durch Alkali wieder ausgefällt und liefern in salzsaurer Lösung mit Platin und Goldchlorid schöne Doppelsalze von den Formeln $(C_{10}H_9NR)_2H_2PtCl_6$ resp. $(C_{10}H_9NR)AuCl_4$ und mit Kaliumbichromat beständige Dichromate $(C_{10}H_9NR)_2Cr_2O_7$. — Aus Chinaldinjodmethylat (vgl. Döbner und v. Miller, Bernthsen und Hess, *diese Berichte* XVIII) wurde dargestellt: die Ammoniumbase $C_{22}H_{24}N_2O$, gelb, harzartig; daraus das Platinsalz: orangegelbe Tafeln; Goldsalz: citronengelbe Nadeln; Bichromat: orangegelbe Blättchen. — Aus Chinaldinjodäthylat (Spalteholz, *diese Berichte* XVI) wurde bereitet die Ammoniumbase $(C_{10}H_9N.C_2H_5)_2O$, (Flocken), daraus das Platinsalz: rubinrothe Prismen; Goldsalz: goldgelbe und Bichromat: rothgelbe Nadeln. — Chinaldinjodpropylat entsteht aus den Componenten durch mehrtägige Digestion bei 100°, krystallisirt aus Alkohol in grüngelben Prismen vom Schmp. 166—167°, liefert ein Platinsalz in orangegelben Täfelchen, ein Goldsalz in kanariengelben Nadeln und ein Dichromat in braunrothen Prismen. —

Das Chinaldinisobutylat entsteht aus den Componenten durch längeres Erhitzen auf 115°, schiesst aus Alkohol in strohgelben, bei 172° schmelzenden Nadeln an und liefert mit Kalilauge eine ebenfalls unbeständige Ammoniumbase. — Chinaldinjodamylat, aus den Componenten durch etwa 12stündige Digestion bei 140—145° entstehend, krystallisirt aus Alkohol in gelben, bei 175° schmelzenden Prismen. Die Jodmethylate von *o*- resp. von *p*-Methylchinaldin resp. das Jodäthylat vom *o*-Methylchinaldin krystallisiren aus Alkohol in gelben, bei 221°, resp. 236—237°, resp. 228—229° schmelzenden gelben Nadeln und liefern ebenfalls krystallisirte Bichromate, Platin- und Goldsalze. Gabriel.

Ueber Derivate des Tetrahydrochinaldins von Max Möller (*Ann.* 242, 313—321). Das Platinsalz der genannten Base (Döbner und v. Miller, *diese Berichte* XVI, 2467), welche bei 246—248° siedet, deren Salze zum Unterschied vondenjenigen des Chinaldins durch Eisenchlorid blutroth gefärbt werden, fällt in gelben Krystallkörnern aus. Ihre Nitrosoverbindung, $C_{10}H_{12}N.NO$, wird als gelbes, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht lösliches Oel erhalten, wenn man die salzsaure Lösung der Base mit Natriumnitrit versetzt; dabei tritt als Nebenproduct Nitronitrosotetrahydrochinaldin, $C_{10}H_{11}(NO_2).N.NO$, auf, welches goldgelbe, bei 152° schmelzende, in Benzol lösliche Nadeln darstellt. Methyltetrahydrochinaldin, $C_{10}H_{12}N(CH_3)$, kann entweder aus Tetrahydrochinaldin und Jodmethyl oder aus Chinaldinjodmethylat durch Reduction mit Zinn und Salzsäure (nach Feer und Königs, *diese Berichte* XVIII, 2388) erhalten werden; es siedet bei 247—248°, bräunt sich an der Luft, liefert ein körniges Platinsalz und ein bei 205° schmelzendes Jodmethylat, $C_{10}H_{12}N.CH_3.CH_3J$, welches aus Alkohol in farblosen Nadeln anschiesst. Letzteres wird durch Silberoxyd (nicht durch Kalilauge) in die entsprechende Ammoniumbase verwandelt, deren Dichromat, Platin- und Goldsalz krystallisiren, und welche durch trockene Destillation in Methylalkohol und Methyltetrahydrochinaldin gespalten wird. — Aethyltetrahydrochinolin ist ein bei 256° siedendes Oel; sein Platinsalz und Jodmethylat krystallisiren; letzteres schmilzt bei 187°. Gabriel.

Ueber *p*-Benzoylchinaldin und *p*-Dichinaldin von Edwin Hinz (*Ann.* 242, 321—329). Verfasser hat die Döbner-v. Millersche Chinaldinsynthese (aus Anilin und Acetaldehyd, *diese Ber.* XIV und ff.) auf *p*-Benzoanilin und Benzidin ausgedehnt und dabei in sehr geringer Ausbeute *p*-Benzoylchinaldin und *p*-Dichinaldin erhalten. Erstere Base, $C_6H_5.CO.C_{10}H_9N$, wird dargestellt, indem man 1 Mol. Benzoanilin mit 4 Th. rauchender Salzsäure löst, dazu

4 Mol. Paraldehyd tröpfelt und 5 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade kocht; die neue Base krystallisirt aus Alkohol resp. heissem Wasser in Blättchen resp. Nadeln, schmilzt bei 67—68°, destillirt fast unzersetzt über 300°, liefert die Salze $(C_{17}H_{14}NO)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, orangegelbe Nadeln; $(C_{17}H_{14}NO)_2H_2Cr_2O_7$, Nadeln; $C_{17}H_{14}NO.CH_3J$, dunkelgrüne, bei 220° schmelzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). — *p*-Dichinaldin, $(C_{10}H_8N)_2$, wird aus 80 g Benzidin, 400 g rauchender Salzsäure durch allmählichen Zusatz von 90 g Paraldehyd und durch darauf folgende 10stündige Digestion im Wasserbade erhalten; die neue Base krystallisirt in feinen, bei 206—207° schmelzenden Nadeln, löst sich schwer in Wasser, Aether, Petroleumäther, leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton, destillirt unter geringem Zerfall über 360°, und giebt die Salze: $C_{20}H_{16}N_2.H_2PtCl_6 + 2H_2O$, hellgelbe, krystallinische Flocken; $C_{20}H_{16}N_2.2HNO_3$, farblose Nadeln; $(C_{20}H_{16}N_2)H_2Cr_2O_7$, gelbe Nädelchen. Gabriel.

Ueber eine Bildungsweise des Triphenylmethans und homologer Kohlenwasserstoffe hat Hugo Griepentrog (*Ann.* **242**, 329—333) bereits selber in *diesen Berichten* (XIX, 1876) eine Mittheilung gebracht. Gabriel.

Ueber Verbindungen von Ketonen mit Dimethylanilin und Diäthylanilin von O. Döbner und G. Petschow (*Ann.* **242**, 333 bis 348). Aceton und Dimethylanilin vereinigen sich beim Erhitzen mit Chlorzink, wie Döbner gezeigt hat (*diese Berichte* XII, 813), unter Wasseraustritt zu Tetramethyldiamidodiphenylpropan $(CH_3)_2C:[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$. Die Verfasser haben diese Reaction auf andere Amine und Ketone ausgedehnt und sind zu folgenden Resultaten gelangt. — 1. Aceton (10 g) und Diäthylanilin (50 g) geben bei 12stündigem Erhitzen mit 30 Th. Chlorzink auf 170° Tetraäthyldiamidodiphenylpropan $(CH_3)_2.C:[C_6H_4N.(C_2H_5)_2]_2$, welches aus Alkohol in langen, bei 76° schmelzenden Nadeln anschiesst, fast unzersetzt destillirt und ein aus wenig Wasser in strohgelben Nadeln anschiessendes Jodhydrat $C_{23}H_{34}N_2.2HJ$ liefert. — 2. Aus Acetophenon (45 g) und Dimethylanilin (90 g) entsteht durch 10stündiges Erhitzen mit 45 g Chlorzink auf 170° neben kleinen Mengen Tetramethyldiamidodiphenylmethan und Triphenylbenzol die Base Tetramethyldiamidotriphenyläthan $(C_6H_5)(CH_3)C[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, welche ein hellgelbes, an der Luft sich röthendes Oel darstellt, über 360° unter partiellem Zerfall siedet, sich nicht in Wasser, leicht in den anderen üblichen Lösungsmitteln löst. — 3. Benzophenon (10 g) und Dimethylanilin (13 g) geben bei 10stündigem Erhitzen mit 10 g Chlorzink auf 180—190° das bereits bekannte Dimethylamido-

triphenylmethan $(C_6H_5)_2 . CHC_6H_4N(CH_3)_2$ vom Schmp. 132°. — 4. Aus Methylhexylketon (1 Th.), Dimethylanilin (2 Th.) und 1 Th. Chlorzink entstehen bei 10stündigem Erhitzen auf 190° Tetramethyldiamidodiphenylmethan und ein über 360° siedendes Oel $C_{14}H_{23}N$, welches ein Jodmethylat $C_{14}H_{23}N . CH_3J + H_2O$ (gelbe Blättchen, bei 154—155° unter Zerfall schmelzend) liefert und ein Hexyldimethylanilin $C_6H_{13} . C_6H_4 . CH_3)_2$ zu sein scheint. — 5. Aus Diäthylketon (20 g), Dimethylanilin (56 g) und 40 g Chlorzink wird durch 10stündige Digestion bei 180—190° wesentlich Tetramethyldiamidodiphenylmethan erhalten. Gabriel.

Die Verwandlung der Indole in Hydrochinoline von Emil Fischer und Albert Steche (*Ann.* 242, 348—366). Die Verfasser theilen nunmehr ausführlich (vergl. die Ankündigungen in *diesen Berichten* XX, 818, 2199) mit, wie man *1)* Methylketol durch Methylirung in Di- resp. (Mono-)methyldihydrochinolin und durch Aethylirung in Aethyldimethyldihydrochinolin und in Prl^n-2-Aethylmethylindol (= Aethylmethylketol) überführen, *2)* Aethylmethylketol durch Methylirung in Aethylmethyldihydrochinolin (Oel, vom Sdp. 254—255° unter 750 mm Druck), *3)* Pr2-3-Dimethylindol durch Methylirung in Trimethyldihydrochinolin und *4)* Pr2-3-Dimethyl-β-naphtindol (vergl. das folgende Referat) durch Methylirung in Dimethyldihydro-β-naphtochinolin[1]) verwandeln kann. — Der Vergleich der Chinoline mit ihren Di- und Tetrahydroverbindungen ergiebt folgende Unterschiede: 1. Die Jodmethylate der Chinoline und tertiären Dihydrochinoline geben mit verdünntem Alkali ätherlösliche Basen, während die Jodmethylate der tertiären Tetrahydrochinoline gegen Alkali beständig sind. 2. Dihydrochinoline, welche im Indolring Methylen enthalten, werden durch den Luftsauerstoff fuchsinroth und sind überhaupt gegen Oxydationsmittel empfindlicher als die Tetrahydrobasen. Gabriel.

Ueber einige Derivate des β-Naphtindols von Albert Steche (*Ann.* 242, 367—371). β-Naphtylhydrazinlävulinsäure, welche aus einer alkoholischen Lösung äquivalenter Mengen β-Naphtylhydrazin und Lävulinsäure krystallinisch ausfällt, zersetzt sich bald an der Luft unter Röthung, geht aber bei 170—175° in sein beständigeres Anhydrid $C_{17}H_{14}ON_2$ (aus Alkohol weisse, bei 119° schmelzende Nadeln) über. Der Aethylester der genannten Säure, $C_{17}H_{20}N_2O_2$, welcher aus einer erwärmten Lösung von β-Naphtylhydrazin und

[1]) *Diese Berichte* XX, 820 Z. 15 v. u. ist Di- statt Mono-methyldihydro-β-naphtochinolin angegeben.

Lävulinester beim Erkalten in gelblichen, bei 129—130° schmelzenden Krystallen anschiesst, geht durch 1/4—1/3stündige Digestion mit 5 Th. Chlorzink bei 130—135° (Fischer's Methode, *diese Berichte* XIX, 829 Ref.) in Methylnaphtindolessigsäure $C_{15}H_{13}NO_2$ über. Letztere krystallisirt aus Aceton mit 1/2 Mol. Aceton, löst sich schwer in Wasser, Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, bildet ein Silbersalz in weissen Flocken und zerfällt auf 210° erhitzt in Kohlensäure und Pr 2-3-Dimethyl-β-naphtindol; diese Base destillirt unzersetzt, scheidet sich aus Alkohol durch Wasserzusatz in sechsseitigen Nadeln ab, schmilzt bei 126°, ist in Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser fast nicht löslich und färbt sich in Eisessig mit Eisenchlorid blau. Mit Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung wird die Base reducirt zu Hydrodimethyl-β-Naphtindol, ein zähflüssiges Oel. — In analoger Weise kann Pr 2-3-Dimethylindol zu Hydro-Pr 2-3-dimethylindol $C_{10}H_{13}N$, (Siedep. 229—231° bei 750 mm Druck) reducirt werden. Gabriel.

Ueber das Methylketol von Emil Fischer (*Ann.* 242, 372—383.) Das Hauptresultat vorliegender Untersuchung, welche ergeben hat, dass Methylketol sich mit Aldehyden, Säureanhydriden und- Chloriden sowie mit Diazokörpern verbindet, ist bereits durch eine vorläufige Notiz in *diesen Berichten* XIX, 2988 bekannt. Zur Ergänzung diene folgendes: 1) *Wirkung der Aldehyde.* Benzylidenmethylketol $C_{25}H_{22}N_2$ (= $C_7H_5O + 2C_9H_9N - H_2O$), aus Bittermandelöl und Methylketol entstehend, krystallisirt aus Aceton, wird dunkel über 200°, sintert gegen 242°, schmilzt bei 246—247°, ist schwer in Alkohol und Aether, nicht in Wasser, reichlich in heissem Eisessig löslich. Aus *m*-Nitrobenzaldehyd wird auf analogem Wege erhalten *m*-Nitrobenzylidenmethylketol, welches aus Aceton in gelben Kryställchen anschiesst, bei 250° dunkel wird, bei 263° schmilzt, schwer von Alkohol, Aether und Eisessig gelöst und durch Erhitzen mit Zinkstaub und Ammoniak in aceton-alkoholischer Lösung zur entsprechenden Amidoverbindung $C_{25}H_{23}N_3$ (flockig, wasserunlöslich) reducirt wird. — Aethylidenmethylketol $C_{20}H_{20}N_2$ (aus Paraldehyd), Prismen oder Täfelchen vom Schmp. 191°, destillirt fast unzersetzt und löst sich leicht in Alkohol, Aether und Aceton. — Ueber Benzylidenmethylindol aus Pr 1ⁿ-Methylindol, vgl. loc. cit. 2) *Wirkung der Säureanhydride und -chloride.* Während durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Methylketol ein Körper $C_9H_9N . C_8H_4O_3$ entsteht, bildet sich aus Pr 1ⁿ-Methylketol unter Wasseraustritt eine Verbindung $(C_9H_8N)_2C_8H_4O_2$ (Phtalylmethylindol), in farblosen, bei 300° schmelzenden, nicht in Wasser und verdünntem Alkali, schwer in Aether und Alkohol, leicht in Aceton löslichen Prismen. 3) *Wirkung des Diazobenzols* vgl. das folgende Referat. Gabriel.

Azo- und Amidoderivate des Methylketols von Philipp Wagner (*Ann.* **242**, 383—388). Ueber das aus Methylketol und Diazobenzolchlorid entstehende Methylketolazobenzol $C_6H_5N_2 . C_9H_8N$ und das daraus erhältliche Amidomethylketol $C_9H_{10}N_2$ vergl. *diese Berichte* XIX, 2990 f. Letztere Base krystallisirt in farblosen Blättchen, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Ligroïn und wenig in kaltem Wasser, schmilzt bei 112—113°, röthet sich (ebenso wie sein Chlorhydrat) an der Luft wird mit Zinkstaub und Salzsäure zu Ammoniak und Methyl- (resp. Hydromethyl-) Ketol reducirt und durch Eisenchlorid zu zwei Körpern oxydirt, von denen einer schwer, der andre leicht in Alkohol sich löst; ersterer, C_9H_7NO, krystallisirt aus Benzol in goldglänzenden Blättchen, sintert bei 212°, schmilzt unter theilweisem Zerfall bei 225°, ist nicht in Wasser und verdünnten Säuren, leichter in heissem Aceton als in Alkohol und Aether löslich. — In ätherischer Lösung vereinigt sich Methylketol mit Jodwasserstoffgas zu weissen Flocken von $C_9H_9N . HJ$, welche an der Luft gelb, dann braun werden, gegen Feuchtigkeit empfindlich sind und durch Wasser sofort in ihre Componenten zerlegt werden. Gabriel.

Physiologische Chemie.

Zur Lehre über die Albuminstoffe von J. Nikoljukin (*Phys.-med. Gesellsch. a. d. Mosk. Univ.* 1887, 61—71). Dass die Proteïne sich von den Globulinen durch ihre Unlöslichkeit in Lösungen von neutralen Salzen unterscheiden sollen, wie gewöhnlich angegeben wird, ist nach Nikoljukin eine ganz falsche Angabe, denn frisch gefälltes Proteïn löst sich leicht in einer neutralen Salzlösung, verliert aber diese Fähigkeit sehr bald, während Globuline ihre Löslichkeit in einer Kochsalzlösung selbst nach tagelangem Stehen beibehalten. [Unter dem Namen Proteïn fasst Nikoljukin Albuminat, Kaseïn und Syntonin zusammen]. Die Geschwindigkeit mit der ein Proteïn-Niederschlag in den unlöslichen Zustand übergeht, ist verschieden, indem das Proteïn sich desto schwerer löst und desto schneller seine Löslichkeit verliert, je neutraler das dasselbe lösende Salz ist. Die Lösungsmittel können hierbei in die folgende Reihe gebracht werden: $KOH, CO_3Na_2, PO_4Na_2H, C_2H_3O_2Na, NO_3K$ und $NaCl$ (oder SO_4Na_2). Wenn eine Lösung des Lieberkühn'schen

Albuminats mit Wasser verdünnt, mit etwas Salzsäure angesäuert und dann die Fällung durch Kohlensäure beendigt wird, so verliert der Proteïn-Niederschlag seine Löslichkeit in Kochsalz-Lösung schon nach wenigen Minuten, bleibt aber noch löslich für eine Kaliumnitrat-Lösung; nach etwa 30 Minuten wird er auch in letzterer unlöslich, löst sich aber noch in Natriumacetat-Lösung, die ihre Lösungs-Fähigkeit nach 1—1½ Stunden verliert; es kann dann aber zum Lösen noch die Natriumphosphat-Lösung benutzt werden. Nach 4—6 Stunden löst sich das Proteïn auch darin nicht mehr, wohl aber noch in Sodalösung; lange hält sich endlich die Löslichkeit in Kalilauge. Die Concentration der genannten Lösungsmittel war meistens 5procentig. Die Löslichkeit des Proteïns in Kochsalzlösung verlor sich schon nach 20—30 Minuten, wenn beim Fällen desselben aus der alkalischen Lösung die minimalste Säuremenge zurückblieb. Eine Grenze zwischen dem löslichen und unlöslichen Zustande des Proteïns konnte nicht gezogen werden. Die Einbusse der Löslichkeit trat desto schneller ein, je mehr Salz oder Alkali die Albuminat-Lösung enthielt. Temperatur-Erhöhung beschleunigte gleichfalls den Uebergang des Proteïns in die unlösliche Form. Der ganze Unterschied zwischen den Globulinen und Proteïnen lässt sich also darauf reduciren, dass die Proteïnniederschläge bedeutend schneller als die Globuline die Fähigkeit verlieren sich in Salzlösungen aufzulösen. In allen anderen Eigenschaften stimmen die Proteïne und Globuline bis in die kleinsten Details mit einander überein. Bei der Lösung des Proteïns geht kein chemischer, sondern ein rein physikalischer Vorgang vor sich, denn der Unterschied beim Lösen des Proteïns in einer so starken Base wie KOH oder in einem ganz neutralen Salze (NaCl oder SO_4Na_2) ist nur quantitativ. Der für eine Salzlösung unlöslich gewordene Proteïn-Niederschlag kann für dieselbe wieder löslich gemacht werden, wenn er in einer schwachen Alkalilösung gelöst und durch vorsichtiges Ansäuern wieder ausgefällt wird. Diese Operation kann mit einem und demselben Niederschlage mehrere mal wiederholt werden. Nach Nikoljukin ist der Uebergang des Proteïns in den unlöslichen Zustand nur einer physikalischen Eigenschaft zuzuschreiben, die darin besteht, dass die Moleküle des gefällten Proteïns, infolge gegenseitiger Anziehung, sich einander allmählich nähern, die Cohäsion unter denselben zunimmt und die mikroskopischen Partikelchen des Niederschlages immer dichter werden. Stellt man sich nun vor, dass aus einer Lösung die Proteïn und Albumin enthält, ersteres gefällt wird, so werden die niederfallenden Partikelchen desselben auch Albumin mit sich reissen, wodurch dann die in den Niederschlag gekommenen Albumin-Partikelchen der gegenseitigen Annäherung der Theilchen des Proteïns hinderlich sein werden. Auf diese Weise wird der entstandene Niederschlag nicht so bald seine Fähigkeit, sich

in Salzlösungen zu lösen, verlieren können. Setzt man zu 100 ccm Blutserum 15—25 ccm Albuminatlösung zu und verdünnt mit dem 5- bis 10fachen Volum Wasser, säuert bis zum Erscheinen eines Niederschlages an und beendigt darauf die Fällung durch Kohlensäure, so erhält man einen Niederschlag, der sich durch Nichts von gewöhnlichem Globuline unterscheidet; die Löslichkeit desselben in 5 pCt. Kochsalzlösung z. B. geht selbst nach mehreren Tagen nicht verloren. Wenn dagegen aus den 100 ccm des Serums vor der beschriebenen Fällung alles Albumin entfernt wird, so erhält man einen in Kochsalzlösung unlöslichen Niederschlag. Auch zum Eieralbumin zugesetztes Albuminat erhält die Eigenschaften des Globulins, nur muss hierbei zum Albumin etwas Kochsalz zugesetzt werden. Wenn aus verdünntem Blutserum, das auf 60—70° erwärmt wird, von Zeit zu Zeit kleinere Portionen zum Fällen mittelst Kohlendioxyd herausgenommen werden, so geben die späteren Portionen einen immer grösseren und unlöslicher werdenden Niederschlag. Innig mit Albumin gemengtes Proteïn erlangt also die Eigenschaft des Globulins seine Löslichkeit in Salzlösungen längere Zeit hindurch zu behalten. Nikoljukin hält daher den Schluss für berechtigt, das Globulin für ein inniges Gemenge von Proteïn mit Albumin anzusehen. Globuline finden sich in der That immer in Flüssigkeiten, die sowohl Albumin enthalten, als auch eine alkalische Reaction besitzen, wodurch eben ein Theil des Albumins leicht in Albuminat übergeführt werden kann, namentlich bei der Temperatur des Organismus.

Jawein.

Ueber Stoffwechselproducte aromatischer Körper von O. Kühling (*Inaug.-Diss.*, Berlin 1887, 66 S.). Die Untersuchungen Kühling's bilden in ihrem ersten Theil eine Fortsetzung der früheren Versuche des Referenten. Die Chinäthonsäure, ein Stoffwechselproduct des Phenetols, bildet schwer lösliche Barytdoppelsalze mit gepaarten Schwefelsäuren[1]). Der Verfasser stellte solche Doppelsalze der Chinäthonsäure dar mit den Mono- und Di-schwefelsäuren des Resorcins und des Hydrochinons. Ferner untersuchte derselbe die gepaarten Schwefelsäuren, welche nach Fütterung von Phenetol auftreten. Aus dem Harn der betreffenden Thiere erhielt Verfasser das Kaliumsalz einer Aetherschwefelsäure, welches in weissen Blättchen krystallisirte und dessen Analyse zur Formel $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{OSO_3K}$ führte. — Weitere Versuche erstreckten sich auf das Verhalten des Anethols und Eugenols im Thierkörper. Erstere Substanz wird von Hunden gut vertragen. Im Harn ist eine Vermehrung der Aetherschwefelsäuren zu constatiren. Der Urin wurde mit Essigäther, dem etwas Aethyläther zugesetzt war, ausgeschüttelt, nach dem Abdestilliren des Essigäthers

[1]) *Diese Berichte* XVI, Ref. 806a.

blieb eine Substanz zurück, welche durch Waschen mit Aether und mehrfache Ueberführung in die Salze gereinigt, sich durch die Analysen als Anisursäure, $C_{10}H_{11}NO_4$, erwies. Die Eigenschaften stimmten mit denen der synthesisch dargestellten Anisursäure (s. u.) völlig überein. In der ätherischen Lösung fand sich Anissäure und ausserdem noch zwei Substanzen, deren eine, wie der Verfasser vermuthet, ein Isomeres des Eugenols ist. — Eugenol in Dosen von 7—8 g verursacht bei Hunden Polyurie, zuweilen auch Durchfälle. Die gepaarten Schwefelsäuren im Harn sind beträchtlich vermehrt. Der Körper verlässt den Organismus zum Theil unverändert, zum Theil als Aetherschwefelsäure. — Der Verfasser führte ferner die Synthese der Anisursäure aus, um das aus dem Harn nach Anethol-Fütterung erhaltene Product völlig zu identificiren. Anisylchlorid, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anissäure dargestellt und durch Destillation im Vacuum gereinigt, wurde mit der äquivalenten Menge des in Natronlauge gelösten Glycocolls geschüttelt. Nach dem Ansäuern scheidet sich Anissäure und Anisursäure ab, welche durch ihre Löslichkeit in Aether getrennt werden. Der Schmelzpunkt der Anisursäure liegt bei 165°. Es wurden die Calcium-, Zink- und Magnesium-Salze dargestellt.

Kossel.

Ueber die Einwirkung von Muskel und Blut auf Glykogen von J. Seegen (*Centralblatt f. d. med. Wissenschaften* 1887, 356—358 und 386—388). Die Umwandlung des Glykogens in Zucker beim Starrwerden der Muskeln ist von O. Nasse beobachtet und auf ein im Muskel vorhandenes Ferment bezogen. Die Versuche des Verfassers über diese Umwandlung sind an Hunde- und Pferdefleisch angestellt. Die Muskeln wurden im Papin'schen Topf mit Wasser extrahirt und dieses Extract nach dem Einengen mit Alkohol aufgenommen, nach Entfernung des Alkohols der Zucker mit Fehling'scher Lösung titrirt. Das Glykogen wurde nach Brücke's Methode isolirt, durch 12stündiges Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in Zucker übergeführt und der letztere titrirt. Im Hundefleisch war schon unmittelbar nach dem Tode Glykogen und Zucker vorhanden, nach 24 Stunden war der Glykogengehalt geringer, der Zuckergehalt vermehrt. Im Pferdefleisch ergab sich eine Zunahme des Zuckers noch mehrere Tage nach dem Tode, d. h. zu einer Zeit, wo die Starre ihren Höhepunkt schon erreicht hatte. Von der Ansicht ausgehend, dass dem Muskel die Fähigkeit anhänge, Glykogen in Zucker zu verwandeln, brachte Verfasser Muskelfleisch, welches durch arteriell erhaltenes Blut vor dem Absterben bewahrt wurde, mit Glykogenlösung zusammen: Es zeigte sich, dass sowohl der überlebende Muskel, wie das sauerstoffhaltige Blut im Stande sind, Glykogen in Zucker umzuwandeln. Bei Abschluss von Sauerstoff erwies sich diese Umwandlung als eine minimale.

Kossel.

Ueber das Vorkommen von Cholin in Keimpflanzen von E. Schulze (*Zeitschrift f. physiol. Chemie* XI, 365—372). Verfasser untersuchte die weingeistigen Extracte aus den Axenorganen etiolirter Lupinen- und Kürbiskeimlinge, nach den Methoden, welche Brieger zur Aufsuchung der Ptomaïne benutzt hat. Die Extracte, nach dem Verjagen des Weingeistes mit Wasser verdünnt, durch Fällung mit Bleiessig gereinigt, vom überschüssigen Blei durch Schwefelwasserstoff befreit, wurden nach dem Auskrystallisiren der Amidosäuren in salzsäurehaltigem Weingeist gelöst, die Lösung mit Quecksilberchlorid gefällt. Der Niederschlag wurde mit Wasser ausgekocht, der in heissem Wasser lösliche Theil durch Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit und nach dem Einengen mit Goldchlorid gefällt. Zur Reinigung des Goldniederschlages benutzte Verfasser zum Theil die Ueberführung in die Platinverbindung, welche in Wasser leichter löslich ist, als die der Beimengungen. Zum Schluss wurde wieder die Goldverbindung dargestellt und diese analysirt. Die Analysen führten zur Formel $C_5H_{14}NOAuCl_4$, welche dem Cholindoppelsalz entspricht. Aus ungefähr 1 k luftdrockner Axenorgane etiolirter Lupinenkeimlinge wurden etwa 3 g des Golddoppelsalzes erhalten.

Kossel.

Ueber β-Galactan, ein dextrinartiges Kohlehydrat aus dem Samen von Lupinus luteus von E. Steiger (*Zeitschrift f. physiol. Chemie* XI, 373—387). Ausführliche Mittheilung der in *diesen Berichten* XIX, 827, publicirten Untersuchung.

Untersuchungen über die Glycuronsäure von H. Thierfelder (*Zeitschr. f. physiolog. Chemie* XI, 388—409). Die Darstellung der Glykuronsäure geschah in folgender Weise: 1 Theil Euxanthinsäure wurde mit 100—200 Theilen Wasser verrieben, im Papin'schen Topf eine Stunde auf 120—125° erhitzt, die ausgeschiedenen Krystalle von Euxanthon und die unveränderte Säure abfiltrirt und noch zweimal mit neuen Wassermengen auf die genannte Temperatur erhitzt. Die vereinigten Filtrate werden bei niederer Temperatur eingeengt. Es krystallisirt das Anhydrid der Glykuronsäure aus. Die Mutterlauge enthält die Glykuronsäure, aus welcher durch kurzes Kochen mit Wasser von Neuem eine gewisse Portion Anhydrid gebildet wird, durch mehrfache Wiederholung dieses Verfahrens kann nach und nach die gesammte Quantität der Säure in das gut krystallisirende Anhydrid übergeführt werden. — Das Kalisalz der Glykuronsäure krystallisirt in farblosen Nadeln, die an der Luft bald braun werden, über Schwefelsäure aufbewahrt, indess unverändert bleiben und einen der Formel $C_6H_9O_7K$ entsprechenden Kaligehalt haben, auch das Natronsalz krystallisirt gut, weitere krystallisirte Salze wurden nicht erhalten. Durch die Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin bei Gegenwart von essig-

saurem Natron auf glykuronsaures Kali wurde eine in mikroskopischen gelben Nadeln ausgeschiedene Verbindung erhalten, deren Schmelzpunkt bei 114—115° liegt und deren Analysen zur Formel $C_{42}H_{48}N_{10}O_{10}$ führen. — Benzoylchlorid wirkt unter den von Baumann angegebenen Bedingungen[1]) substituirend auf Glykuronsäure ein. Die specifische Drehung des Anhydrids beträgt für 8—14 pCt. Lösungen bei 18° $(d)_D = +19{,}25$. Mit der Verdünnung nimmt dieselbe zu, sie ist ferner abhängig von der Temperatur. Das Kalisalz dreht ebenso stark, wie die demselben entsprechende Menge Anhydrid. Gleiche Moleküle von Glykuronsäureanhydrid und Dextrose besitzen gleich starke Reductionskraft. — Unter der Einwirkung von Brom entsteht aus der Glykuronsäure Zuckersäure. Dieser Vorgang welcher die nahe Beziehung der Glykuronsäure zum Traubenzucker beweist, geht nach folgender Gleichung vor sich: $COOH.(CHOH)_4.CHO + 2Br + H_2O = COOH.(CHOH)_4.COOH + 2BrH$. Bei einem Reductionsversuch mit Natriumamalgam erhielt Verfasser eine Substanz, die aller Wahrscheinlichkeit nach Glykonsäure ist. Siedende verdünnte Salzsäure bildet aus Glykuronsäure keine Lävulinsäure, sondern eine in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, in hellgelb gefärbten, kurz säulenförmigen Krystallen des rhombischen Systems erscheinende, bei 197° schmelzende Säure von der Zusammensetzung $C_5H_6O_3$. Dieselbe reducirt alkalische Kupferlösung in der Kälte und giebt mit Barytwasser einen Niederschlag. — Nach einstündigem Kochen der Glykuronsäure mit Barytwasser erhielt Verfasser einen Körper von den Eigenschaften des Brenzcatechins.

Kossel.

Untersuchungen über die Xanthinkörper des Harns von G. Salomon (*Zeitschrift für physiologische Chemie* XI, 410—416). I. Nachweis von Hypoxanthin im normalen menschlichen Harn. 50 L Harn wurden mit Ammoniak versetzt, von den Erdphosphaten abfiltrirt, das Filtrat mit Silbernitrat gefällt, der ausgewaschene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat eingedampft, wobei sich die harnsauren Salze völlig abschieden. Die gelöste Substanz wurde jetzt von Neuem in die Silberverbindung übergeführt, die durch Umkrystallisiren aus heisser Salpetersäure bei Gegenwart von Harnstoff gereinigt wurde. Bei der Zerlegung des Silbernitratdoppelsalzes durch Schwefelwasserstoff erhielt der Verfasser einen Körper, welcher sich durch seine Reactionen und seine Zusammensetzung als Hypoxanthin zu erkennen gab.

II. Ueber das Vorkommen von Heteroxanthin im Hundeharn. Der Hundeharn wurde zunächst nach dem nämlichen Verfahren verarbeitet, welches der Verfasser zum Nachweis des Hypo-

[1]) *Diese Berichte* XIX, 3218.

xanthins im menschlichen Harn benutzt hat. Die salpetersaure, von dem Hypoxanthinsilbernitrat abfiltrirte Lösung wurde mit Ammoniak übersättigt, der entstehende Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt, nach dem Eindampfen der vom Schwefelsilber abfiltrirten Flüssigkeit schied sich das Heteroxanthin ab, welches an seiner characteristischen Verbindung mit Natron leicht erkannt werden konnte. Die Mutterlauge des Heteroxanthins enthielt Xanthin. Aus den Geweben konnte kein Heteroxanthin dargestellt werden. — Das von Thudichum im Jahre 1879 aufgefundene Urotheobromin ist mit dem Paraxanthin Salomon's identisch. Kossel.

Ueber die Säuren der Schweinegalle (Vorläufige Mittheilung) von S. Jolin (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* XI, 417—420). In der Schweinegalle befindet sich neben der Hyoglykocholsäure noch eine zweite Gallensäure, welche durch Natriumsulfat weniger leicht gefällt wird, als erstere. Weder die neue Säure noch ihre Salze wurden krystallisirt erhalten, auch konnte ihre Zusammensetzung nicht ermittelt werden. Kossel.

Die Resorption im Pferdemagen von H. Goldschmidt; und Anhang: **Stickstoffgehalt der Verdauungssäfte bei N-freier Nahrung (Pferd)** (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* XI, 421—437). Die Resorption ist, wie die Verdauung, individuellen Schwankungen unterworfen. Sie nimmt zu entsprechend der nach Aufnahme der Nahrung verlaufenen Zeit. Die Tabellen, in denen Verfasser seine Resultate zusammenstellt, zeigen, dass bei Thieren mit kräftiger Verdauung 8 Stunden nach der Mahlzeit ca. 64 pCt. des Eiweisses und ca. 51 pCt. der N-freien Bestandtheile resorbirt sind, während gleichzeitig 72 pCt. resp. 52 pCt. dieser Stoffe verdaut sind. — Um den Stickstoffgehalt der Verdauungssäfte zu untersuchen, fütterte Verfasser ein seit 2 Tagen hungerndes Pferd mit Häcksel und etwas Kartoffelstärke, das Thier wurde 24 Stunden später getödtet. Im Duodenalende des Dünndarms fanden sich 18.5 g, in der Mitte 24.0 g, im Iliumende 13.1 g Eiweiss. Eine Vergleichung dieser Zahlen mit dem Resultat der Untersuchungen von Ellenberger und Hofmeister führt zu dem Schluss, dass 12—14 Stunden nach der Fütterung fast die gesammte verdaute Eiweissmenge auch resorbirt ist. Kossel.

Weitere Untersuchungen über die Frage nach dem Freiwerden von gasförmigem Stickstoff bei Fäulnissprocessen von A. Ehrenberg (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* XI, 438—471). Nachdem Verfasser durch frühere Versuche festgestellt hatte, dass eine Bildung von Stickstoff aus faulendem organischen Material nicht stattfindet (*diese Berichte* XX, Ref. 656), setzte derselbe seine Untersuchungen

fort, mit Berücksichtigung der Frage, ob die Bildung oder die Anwesenheit von Nitraten oder Nitriten in dem faulenden Gemisch zur Entstehung von Stickstoff Veranlassung geben. Die erste Versuchsreihe zeigt, dass freier Stickstoff nicht gebildet wird, wenn durch die Thätigkeit von Mikroorganismen bei Gegenwart von Sauerstoff Ammonsalze in Nitrate übergeführt werden. Wenn hingegen zu einer faulenden Mischung Nitrate hinzugefügt werden, und wenn bei Abwesenheit von Sauerstoff eine Reduction der Nitrate stattfindet, so wird der Stickstoff derselben zum Theil in gasförmiger Gestalt in Freiheit gesetzt. Wenn zu einem solchen Gemisch Sauerstoff hinzutritt, so wird dieser zunächst zur Oxydation der organischen Substanzen unter Bildung grosser Mengen von Kohlensäure verbraucht und die Entwicklung des Stickstoffs hört auf. Dieselbe stellt sich erst dann wieder ein, wenn der Sauerstoff verbraucht ist. Setzt man zu einem mehr oder weniger feuchten Fäulniss-Gemisch, welches bei Abschluss von Sauerstoff Sumpfgas producirt, Salpeter hinzu, so hört die Bildung des Sumpfgases auf, so lange noch unzersetzte Nitrate anwesend sind und die Zersetzung der Nitrate geht unter Entwicklung bedeutender Mengen Stickstoff vor sich. Die Versuche wurden mit Hülfe des früher erwähnten Apparates (*diese Berichte* XX, Ref. 656) ausgeführt. Kossel.

Ueber eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Glycerin von R. Diez (*Zeitschrift f. physiol. Chemie* XI, 472—484). Die vom Verfasser angewandte Methode beruht auf der Ueberführung in Benzoësäure-Ester mit Hülfe des von Baumann[1]) angegebenen Verfahrens. Schüttelt man Glycerinlösung mit Benzoylchlorid und überschüssiger Natronlauge, so wird Di- und Tribenzoat gebildet, bei Anwendung überschüssigen Benzoylchlorids entsteht nur Tribenzoat, welches als rasch erhärtender Niederschlag sich abscheidet. Wenn auch in diesem Falle Spuren von Glycerin der Flüssigkeit nicht entzogen werden, so ist doch, wie die Versuche des Verfassers zeigen, die Ausbeute eine so constante, dass darauf eine Methode der Glycerinbestimmung gegründet werden kann. Wie Baumann erwiesen hat, liefern die Kohlehydrate bei der Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge ebenfalls Ester, die in Wasser und Alkalien unlöslich sind. Es werden daher die zu untersuchenden Getränke (20—25 ccm) zunächst mit überschüssigem Kalk (bei Süssweinen unter Zusatz von Sand) eingedampft, mit Alkohol extrahirt, das alkoholische Extract mit Aether versetzt, filtrirt, das Filtrat eingedunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt, der abgeschiedene Ester auf gewogenem Filter gesammelt, bei 100° ge-

[1]) Diese Berichte XIX, 3221.

trocknet und gewogen. Die mit Hülfe dieses Verfahrens gewonnenen Zahlen sind niedriger, als die nach der Borgmann'schen Methode erhaltenen, da die Beimengung von Salzen, stickstoffhaltigen Stoffen und anderen Verunreinigungen ausgeschlossen ist. Kossel.

Ueber Giftwirkung von O. Loew (*Archiv f. d. gesammte Physiologie* 40, 437—447). Verfasser theilt seine Ansichten über das Wesen der Giftwirkung mit. Die zur Erhärtung derselben mitgetheilten Versuche ergeben, dass Chinin für Algen und Infusorien ein stärkeres Gift ist als Chinolin, bei den gewöhnlichen Fäulnisspilzen ist dies Verhältniss umgekehrt. Die aus Chinolin gebildeten hydrirten, secundären Basen sind giftiger als dieses, Pyrrol ist für niedere Thiere giftiger als Pyridin, für niedere Pilze sind weder arsensaure noch arsenigsaure Salze Gifte, für höhere Pflanzen und niedere Thiere sind wohl arsenigsaure, nicht aber arsensaure Salze giftig. Kossel.

Zur Frage über die Fettresorption von Th. Zawarykin (*Archiv f. d. gesammte Physiologie* 40, 447—454).

Thierisches Dextran, ein neuer gummiartiger Stoff in den Excrementen einer Blattlaus von L. Liebermann (*Archiv f. d. gesammte Physiologie* 40, 454—459). Die vom Verfasser untersuchten Excrete finden sich als erstarrte Tropfen in den durch Schizoneura lanuginosa Hart. auf Ulmen erzeugten Gallen. Dieselben wurden in Wasser gelöst und bei Gegenwart von Salzsäure mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag enthielt 45.2 Procent Kohlenstoff, 7.15 Procent Wasserstoff, 47.65 Procent Sauerstoff und zeigte die Reactionen der Gummiarten. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich ein reducirender Körper. Kossel.

Untersuchungen über Andromedotoxin, den giftigen Bestandtheil der Ericaceae von H. G. de Zaayer, mitgetheilt von P. C. Plugge (*Archiv f. d. gesammte Physiologie* 40, 480—500). Die von Plugge in mehreren Ericaceen vorgefundene Substanz wurde in grössere Mengen aus Rhododendron ponticum dargestellt (*diese Berichte* XVI, Ref. 429, 798; XIX, Ref. 351). Dieselbe krystallisirt in Nadeln, die bei 228—229° schmelzen, löst sich in kaltem Wasser leichter als in heissem, scheidet sich demgemäss aus einer kalt gesättigten Lösung beim Erwärmen theilweise in krystallisirter Form ab. In Wasser, Alkohol und Amylalkohol gelöst, lenkt das Andromedotoxin die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab, in Chloroform gelöst ist es rechtsdrehend. Seine Zusammensetzung ist: $C_{31}H_{51}O_{10}$. Durch die Lösung von Metallsalzen wird es nicht gefällt. Auf Zusatz von concentrirter oder beim Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure stellt sich eine Rothfärbung ein, mit Hülfe

dieser Reaction ist noch 0.0000005 g Andromedotoxin nachzuweisen. Die Substanz wirkt als heftiges Gift auf die verschiedensten Thiere. Ein Frosch wird getödtet durch 0.0001 g, Vergiftungserscheinungen treten ein nach subcutaner Injection von 0.00001 und 0.000005 g. Die letale Dosis beträgt für Tauben 0.1 mg; Kaninchen 0.25 mg pro Kilo; Hunde 0.2 mg pro Kilo; Katzen 0.45 mg pro Kilo. Der genannte Stoff ist ein Respirationsgift, der Tod tritt bei höheren Thieren in Folge des Stillstandes der Athmung ein. Zu den constanten Vergiftungserscheinungen gehören auch Lähmungen, welche die peripherischen Enden der motorischen Nerven, nicht das Nervencentrum betreffen, die Muskeln sind nicht gelähmt. Das Andromedotoxin wirkt ferner bei Fröschen, Vögeln und Säugethieren als kräftiges Emeticum. Zum Nachweis dieses Giftes ist die Dragendorf'sche Methode anzuwenden, indess darf die zu untersuchende Substanz nicht mit Schwefelsäure extrahirt werden, da hierbei das Andromedotoxin zersetzt wird. Statt dessen ist Weinsäure oder Oxalsäure, am besten reines Wasser anzuwenden. Die Substanz geht nicht in Petroläther, aus saurer Lösung spurweise in Benzol, reichlich in Chloroform über. Ausser der oben erwähnten Farbenreaction sind auch die physiologischen Versuche an Fröschen zum Nachweis zu benutzen. Kossel.

Ueber die Wirkung der Salze auf die rothen Blutkörperchen von N. Kowalewsky (*Centralblatt f. d. med. Wiss.* 1887, 385—386, 401—404).

Ueber das Labferment im gesunden und kranken Magen von J. Boas (*Centralblatt f. d. med. Wiss.* 1887, 417—420). Bei gesunden Individuen ist das Labferment ein constantes Product der Drüsensecretion. Dasselbe ist nicht an eine bestimmte Nahrungszufuhr gebunden, sondern immer vorhanden, sobald die Magenschleimhaut in Thätigkeit versetzt wird. In Urin findet es sich nicht, wird also im Organismus zerstört. Bei Kranken mit schweren subjectiven oder objectiven Störungen wird das Labferment völlig vermisst, meist fehlt in diesen Fällen zugleich die Salzsäure. Kossel.

Notiz zur normalen Albuminurie von C. Posner (*Centralblatt f. d. med. Wiss.* 1887, 420—421).

Zur Eiweissreaction mit Salzsäure von L. Liebermann (*Centralblatt f. d. med. Wiss.* 1887, 450).

Die Harnstoffretention in den Organen der Rochen und Haie von C. Fr. W. Krukenberg (*Centralbl. f. d. med. Wiss.* 1887, 450—455). Der Verfasser bestimmte den Harnstoffgehalt in verschiedenen Organen von Torpedo marmorata, Torpedo ocellata, Raja clavata, Squatina angelus, Pristis antiquorum, Scyllium stellare und Mustelus laevis. Die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt.

Der vom elektrischen Organ spontan abgegebene Gewebssaft ist relativ ärmer an Harnstoff, als der des wässerigen Organauszugs. Nach dem Tode steigert sich der Harnstoffgehalt. Der Harnstoffgehalt der Leber bleibt hinter dem des Fleisches meist erheblich zurück. Schon der Dotterinhalt der Eier, sowie ganz junge Embryonen zeigen hohen Harnstoffgehalt. Im Allgemeinen bewegen sich die Zahlen für den Harnstoff zwischen 2 und 4 pCt. *Kossel.*

Zur Lehre von der Arzneiwirkung von H. Schulz (*Archiv f. path. Anatomie und Physiologie* **108**, 423—445).

Ueber Quillajasäure. Ein Beitrag zur Kenntniss der Saponingruppe von R. Kobert (*Archiv f. experimentelle Pathol. u. Pharmakol.* **23**, 233—272). Das Saponin, welches von verschiedenen Autoren aus Saponaria rubra, aus der levantischen Seifenwurzel, sowie aus der Quillajarinde gewonnen wurde, ist als Gemisch aus mindestens zwei Substanzen anzusehn. Die von Rochleder zur Reinigung des Saponins angegebene Fällung durch Barythydrat führte ebenso wie die Acetylirung und die Regeneration des Saponins aus der Acetylverbindung eine Umwandlung dieses Products herbei, denn das nach diesem Verfahren dargestellte Saponin ist völlig ungiftig. — Der Verfasser isolirte aus der Quillajarinde zwei giftige Substanzen, welche als Quillajasäure und als Sapotoxin zu bezeichnen sind. Zur Darstellung dieser Substanzen wird das in der Siedehitze bereitete wässerige Extract der Rinde eingedampft, von einem nach längerem Stehen abgeschiedenen Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit neutralem Bleiacetat ausgefällt. Der Niederschlag enthält die Quillajasäure, welche nach der Entfernung des Bleies durch Extraction mit Alkohol und Chloroform und durch Fällung mit Aether rein erhalten wird. Aus dem Filtrat des Bleiniederschlages wird durch Bleiessig das Sapotoxin ausgefällt. — Die Quillajasäure scheint krystallisirbar zu sein. Sie ist in Wasser und Alkohol löslich, ihre Salze nur in ersterem Lösungsmittel, die wässerigen Lösungen schäumen sehr stark. Mit Barytwasser entsteht in nicht zu verdünnter Lösung ein Niederschlag. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich die Säure dunkelroth. Durch verdünnte Mineralsäuren wird sie unter Bildung einer rechtsdrehenden Zuckerart zersetzt. Die Analysen führten zur Formel $C_{19}H_{30}O_{10}$, die Zusammensetzung ist demgemäss gleich der des Saponins nach Stütz. Durch Kochen mit Barytlösung wird die Quillajasäure in Saponin übergeführt, letzteres ist also als eine physiologisch unwirksame Modification dieser Säure zu betrachten. Das bei der Spaltung mit Salzsäure entstehende Sapogenin beträgt etwa ein Drittel der zum Versuch angewandten Substanz. Das Aciditätsverhältniss dieser Säure zur Schwefelsäure ist derartig, dass die Schwefelsäure 35.33 mal stärker ist. — Aus dem pharmakologischen Theil der Untersuchungen ergiebt

sich, dass das quillajasaure Natron ein Protoplasmagift ist, welches die verschiedensten Gewebe des Körpers bei directem Contact, selbst in nur $^1/_2$ procentiger Lösung in ihrer Vitalität schädigt. Bei Injection ins Blut zeigte sich, dass die tödtliche Dosis geringer ist, als ein Millionstel des Körpergewichts der Versuchsthiere, tritt hingegen das Gift vom Darmkanal her in den Organismus ein, so wirkt dasselbe nur in grossen Dosen. Kossel.

Ueber die Verwendung des Natriumsulfibenzoates als Antiseptioum bei der Wundbehandlung empfiehlt Édouard Heckel (*Compt. rend.* **105**, 896—898). Das Natriumsulfibenzoat wird dargestellt durch Auflösen von viel Benzoësäure in einer concentrirten Lösung von Natriumsulfit. Zur Verwendung kommt es als 0.4 bis 0.5procentige Lösung. Gabriel.

Untersuchungen über die Drainirung von Berthelot (*Compt. rend.* **105**, 640—646). Verfasser bestätigt durch eine Reihe neuer Versuche die früher (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 98 f.) gemachte Beobachtung, dass das den Boden durchsickernde Regenwasser dem Boden mehr Stickstoff entzieht, als es ihm zuführt. Gabriel.

Gasaustausch in der Lunge bei der Athmung des Menschen; Veränderung des Stickstoffgehaltes von F. Jolyet, J. Bergonié und C. Sigallas (*Compt. rend.* **105**, 675—677). Die Resultate der Verfasser sind in folgender Tabelle enthalten; die Zahlen beziehen sich auf Kilogramm und Stunde:

Körpergewicht	Ausgeathmete Kohlensäure	Absorbirter Sauerstoff	$\frac{CO_2}{O}$	Absorbirter Stickstoff
52 kg	298 ccm	259 ccm	0.869	4.3 ccm . . . . . a
	317 ccm	275 ccm	0.867	. . . . . b
66 kg	309 ccm	257 ccm	0.831	5.0 ccm . . . c

Bei den Versuchen a war das Versuchsobject in Ruhe und nüchtern, bei b verdaute, bei c verdaute und ruhte es. Gabriel.

Ueber den Zustand des Kalis in den Pflanzen, den Düngererden und den Ackererden und über seine Bestimmung von Berthelot und André (*Compt. rend.* **105**, 833—840, 911—914). Für das Studium des Pflanzenwachsthums, der Dünger und des Austausches zwischen Pflanzen- und Bodenbestandtheilen erscheint es wichtig festzustellen, in welchen Beträgen das in den Pflanzen, Düngererden und Pflanzenböden enthaltene Kali 1. wasserlöslich; 2. säure-

löslich; 3. weder wasser- noch säurelöslich ist. Die Versuche der Verfasser haben ergeben, dass eine scharfe Grenze zwischen diesen 3 Zuständen des Kalis nicht gezogen werden kann. 1. Pflanzenboden. Der Gesammtgehalt des Pflanzenbodens an Kali lässt sich vollständig nur durch Aufschliessung mit Fluorammonium oder mit Calcium- oder Baryumcarbonat bestimmen. An verschiedene Lösungsmittel wie Wasser, Lösungen von Zucker, Acetamid, Ammoniak, Kohlensäure, Essig-, Salz- und Salpetersäure giebt die Ackerkrume verschiedene Mengen Kali ab, die überdies variiren mit den Versuchsbedingungen (Temperatur, Zeit, Concentration) und davon abhängen, ob der Boden im natürlichen oder calcinirten Zustande extrahirt wird. 2. Die lebende Pflanze enthält a) leicht in Wasser lösliches, leicht durch Diffusion etc. übertragbares Kali, b) einen Antheil, der erst nach Einwirkung von Säuren übertragbar wird; c) einen in den Pflanzengeweben sehr fest haftenden, viel schwerer zu deplacirenden Antheil. 3. Die Düngererde, welche beim Zerfall der Pflanzen entsteht, enthält zwar nicht mehr das gesammte Kali der Pflanzen, aus denen sie entstanden, da es durch den Regen theilweis ausgewaschen ist, doch bleibt immer noch eine Kalimenge zurück, welche den wasserlöslichen Antheil der eigentlichen Erde weit übersteigt. Die aus der Düngererde ohne oder nach vorangegangener der Einäscherung durch Säure extrahirbaren Kalimengen sind nahezu gleich, dagegen wird der Düngererde viel mehr Kali entzogen, wenn man sie in natürlichem Zustande, als wenn man sie nach vorangegangener Einäscherung mit reinem Wasser auszieht: letztere Beobachtung ist anscheinend darauf zurückzuführen, dass aus der Kieselsäure und dem bei der Veraschung entstandenen Kaliumcarbonat unlösliche Silicate sich bilden.

Gabriel.

Eine neue Trypsinprobe von J. Setschenow (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1887, 497—499). Das Wasserextract einer Pankreasdrüse des Kalbes wird mit Aether und Alkohol bis zum Entstehen eines Niederschlages versetzt und filtrirt. Filter mit Niederschlag werden bei 40° getrocknet und über Chlorcalcium aufbewahrt. Zur Demonstration der Trypsinwirkung wird das so präparirte Papier mit Wasser übergossen. Bei der Einwirkung dieses Extractes auf Hühnereiweissflocken zeigt sich das bekannte Bild der Trypsinverdauung.

Kossel.

Studien über die Wirkung des Chinins beim gesunden Menschen von H. Schulz (*Arch. f. pathol. Anat. und Physiol.* 109, 21—85).

Ueber die physiologische und therapeutische Wirkung der Radix Hellebori viridis auf das Herz und auf die Blutcirculation von N. Tschistowitsch (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1887, 513—515).

Ueber die Einwirkung von Reductionsmitteln auf Hämatin und das Vorkommen der Reductionsproducte in pathologischem Harne von C. le Nobel (*Arch. f. d. gesammte Physiologie* **40**, 501 bis 523). Ausführliche Mittheilung der in *diesen Berichten* XX, Ref. 794 erwähnten Untersuchungen.

Ueber die Titration des Harnstoffs mit Mercurinitrat nach der Methode von Rautenberg und Th. Pfeiffer von E. Pflüger (*Arch. f. d. gesammte Physiologie* **40**, 533—586). Die von Rautenberg und Pfeiffer vorgeschlagene Modification der Liebig'schen Titrirungsmethode des Harnstoffs bezweckt, durch einen von vornherein geschehenden Zusatz von kohlensaurem Kalk die entstehende Säure sogleich abzustumpfen und zu bewirken, dass die Titrirung von Anfang bis zu Ende bei neutraler Reaction ausgeführt werde (*diese Berichte* XVIII, Ref. 485). Pflüger hebt hervor, dass kohlensaurer Kalk dem Wasser, in welchem er aufgeschwemmt wird, alkalische Reaction ertheilt, und dass in Folge dessen bei Abwesenheit von Harnstoff sämmtliches Quecksilber, welches man als Nitrat zu der Lösung hinzufügt, in Form der braunen Verbindung herausgefällt wird. Daher ist bei diesem Verfahren die Entnahme einer besonderen Probe zu Anstellung der Endreaction mit Natriumbicarbonat, wie sie Pfeiffer vorschreibt, zwecklos, die Gelbfärbung, welche das Ende der Titrirung anzeigt, tritt vielmehr in der Flüssigkeit schon ohne Zusatz des Bicarbonats ein. Pflüger nimmt an, dass Pfeiffer die Titrirung stets in saurer Lösung ausgeführt habe, ohne die sich langsam vollziehende Umsetzung zwischen kohlensaurem Kalk und salpetersaurem Quecksilber abzuwarten. Durch eine grössere Zahl nach dem Rautenberg-Pfeiffer'schen Verfahren ausgeführter Analysen beweist der Verfasser, dass auch dieses Verfahren nicht eine Methode zur Bestimmung des Harnstoffs ist, sondern alle stickstoffhaltigen Substanzen des Harns das Resultat beeinflussen.

Kossel.

Ueber Acetanilid von E. Herczel (*Centralbl. f. d. med. Wissenschaften* 1887. 546—551). Verfasser beschreibt die Vergiftungserscheinungen, welche bei Kaninchen durch das Acetanilid hervorgerufen werden, und welche nahezu identisch sind mit denen der Anilinvergiftung. Nach den Erfahrungen des Verfassers ist das Antifebrin als Anodynon in der Therapie zu verwerthen. Kossel.

Ein Beitrag zur Muskelchemie von W. Gleiss (*Archiv f. d. gesammte Physiologie* **41**, 69—75). Die durch tetanisirende Inductionsschläge gereizten Wadenmuskeln von Fröschen und Kröten wurden in kochsalzhaltiger Lakmuslösung zerquetscht und aus der Färbung der Säuregehalt der Lösung beurtheilt. Es ergab sich, dass der sich langsamer zusammenziehende Krötenmuskel regelmässig

weniger Säure entwickelte als der schneller arbeitende Froschmuskel. Auch Versuche an Säugethiermuskeln führten zu dem Resultat, dass der schneller arbeitende weisse Muskel nach der Thätigkeit saurer ist, als der rothe. Aus dem Verhalten der Extracte gegen Eisenchlorid schliesst der Verfasser, dass die gebildete Säure Milchsäure ist.

Kossel.

Ueber Zuckerbildung in der Leber und über den Einfluss der Chloroformnarkose auf dieselbe von J. Seegen (*Centralbl. f. d. med. Wissenschaften* 1887, 577—581, 594—596). Durch frühere Untersuchungen ist Verfasser zu dem Resultat gekommen, dass das aus der Leber strömende Blut beträchtlich zuckerreicher sei, als das in die Leber eintretende. Verfasser bestätigt dieses Resultat durch erneute Untersuchungen, welche mit Hülfe einer von Stricker angegebenen Methode ausgeführt wurden. Zur Entnahme des Lebervenenblutes diente ein Canüle, welche, ähnlich wie es von Claude Bernard angegeben ist, durch die Vena jugularis dextra in die Vena cava sup. am Herzen vorbei in die Vena cava inf. und von dort in eine Lebervene geführt wird. Durch dieses Verfahren wird freilich die Lebercirculation einigermassen beeinträchtigt, das Blut fliesst nur tropfenweise aus der Canüle ab und in Folge der Stauung strömt ein Theil des Leberbluts durch die Porta zurück. Trotzdem gelangt Seegen durch vergleichende Analysen zwischen Carotis- und Portablut einerseits und Lebervenenblut andererseits zu dem Schluss, dass ausnahmslos der Zuckergehalt im Lebervenenblut der grössere ist. Diese Differenz ist geringer bei chloroformirten als bei nicht chloroformirten Thieren, sie ist aber bei letzteren ebenfalls nachweisbar. Durch die Chloroformnarkose wird die Zuckerbildung in der Leber gehemmt.

Kossel.

Ueber das Verhalten des Tyrosins zur Hippursäurebildung von K. Baas (*Zeitschrift f. physiolog. Chemie* XI, 485—491). Der Verfasser stellte zwei Versuchsreihen am Menschen an um die Hippursäure-Ausscheidung unter dem Einfluss gesteigerter Tyrosinzufuhr zu beobachten. In der ersten Versuchsreihe wurden 3 g, in der zweiten 13 g Tyrosin genommen. Weder die Ausscheidung der Hippursäure noch die des Phenols, Kresols und der aromatischen Oxysäuren erfuhr eine Veränderung. Verfasser zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass die normale Hippursäureproduction unabhängig von dem im Darm vorhandenen Tyrosin erfolgt.

Kossel.

Zur Kenntniss der Pettenkofer'schen Gallensäurereaction von F. Mylius (*Zeitschrift f. physiolog. Chemie* XI, 492—496). Das Destillat, welches aus Zucker und mässig verdünnter Schwefelsäure gewonnen wird, giebt eine Farbenreaction mit Cholsäure, welche

der Pettenkoferschen Reaction entspricht. Aceton, Mesityloxyd, Phoron, welche bei diesem Process entstehn, sind an der Reaction nicht betheiligt, wohl aber giebt Furfurol dieselbe in ausgezeichneter Weise. Man kann durch Cholsäure noch 0.000025 g Furfurol nachweisen. Die bei der Reaction entstehende Substanz ist an sich farblos, besitzt die Eigenschaften einer Säure, ist in Aether löslich, färbt sich mit Schwefelsäure roth, mit überschüssigem Furfurol blau. Ausser der Cholsäure färben sich mit Furfurol roth: Isopropylalkohol, Isobutylalkohol, Allylalkohol, Trimethylcarbinol, Dimethyläthylcarbinol, Amylalkohol, Oelsäure, Petroleum. Bei keiner dieser Substanzen erreicht die Färbung die Intensität der Cholsäurereaction. Kossel.

Ueber den Stickstoffgehalt der Verdauungssäfte bei stickstofffreier Nahrung von Ellenberger und Hofmeister (*Zeitschrift f. physiolog. Chemie* XI, 497—500). Diese Versuche bilden eine Vervollständigung der Untersuchungen von Goldschmidt (vergl. oben). Die Thiere wurden mit stickstofffreier Nahrung gefüttert, dann getödtet Der im Verdauungstractus gefundene Inhalt wurde analysirt, der Stickstoff desselben auf Eiweis umgerechnet. In Grammen betrug die Eiweissmenge:

	im Magen:	Dünndarm:	Cöcum:	Colon:
beim Schwein	1.4	16.32	1.551	4.6
» Pferd I	13.3	10.08	17.3	49.79
» » II	6.14	43.5	17.97	—

Beim Pferd I war der Dünndarm-Inhalt nur leicht herausgeschüttelt, beim Pferd II der Darmwandschleim mit analysirt worden. Beim Cöcum-Inhalt ist nur der Eiweissgehalt des »Saftes«, nicht der der ungelösten Bestandtheile angegeben. Kossel.

Ueber aromatische Fäulnissproducte im menschlichen Schweiss von A. Kast (*Zeitschrift f. physiolog. Chemie* XI, 501 bis 507). Durch die vorliegenden Untersuchungen bezweckte Verfasser über die Betheiligung der Hautsecretion an der Ausscheidung der Stoffwechselproducte und über die functionelle Analogie der Haut und der Nieren einen Aufschluss zu erhalten. Gesunde Männer wurden wiederholt in warmem Bade sorgfältig gereinigt, mit destillirtem Wasser abgespült, in eine grosse polirte flache Zinkwanne gestellt und in Luft von 40—45° R. erhitzt. Auf diese Weise wurden im Ganzen 18 bis 20 Liter Schweiss gesammelt. Die Flüssigkeit wurde sofort mit überschüssigem Alkohol versetzt, die sauer reagirende Lösung mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht und auf dem Wasserbade eingedampft. Eine Quantität, welche 10—12 Litern Schweiss entsprach,

gab 0.2422 Baryumsulfat der präformirten (A), und 0.0220 g $BaSO_4$ gepaarten (B) Schwefelsäure. $\frac{B}{A}$ ist somit $\frac{1}{12.009}$, im Harn derselben Individuen betrug dieser Quotient $\frac{1}{16.02}$. Um den Einfluss einer reichlichen Zufuhr von Schwefelsäure bindenden aromatischen Substanzen zu untersuchen, wurde jeder der Versuchspersonen in 3 Tagen 10 g Salol gegeben. Im Harn betrug $\frac{B}{A}$ $\frac{1.339}{1}$, im Schweiss $\frac{1}{9.504}$, nach Ablauf von 12 Tagen $\frac{1}{13.03}$. Die Schweissdrüsen betheiligen sich somit an der Ausscheidung aromatischer Producte in Form von Aetherschwefelsäuren sowohl im normalen Zustande, wie bei künstlicher Zufuhr aromatischer Substanzen. Während aber im normalen Zustande das Verhältniss $\frac{B}{A}$ in beiden Flüssigkeiten annähernd dasselbe ist, wird dasselbe durch die Einführung aromatischer Stoffe in den Körper beim Harn viel stärker beeinflusst, wie beim Schweiss. Das Verhältniss anderer Bestandtheile des Schweisses zu einander weicht, wie bereits Favre angegeben hat, bedeutend ab von den Verhältnissen, in welchen diese Substanzen im Harn enthalten sind. Der Verfasser findet:

	Chloride	Phosphate	Sulfate
im Schweiss	1	0.0015	0.009
im Harn	1	0.132	0.397

Phenol und aromatische Oxysäuren wurden vom Verfasser im Schweiss nachgewiesen, in dem Eindampfungsrückstand von mehreren Litern wurde keine Indoxylreaction, wohl aber eine solche auf Skatoxyl erhalten. Damit erscheint die von mehreren Autoren ausgesprochene Meinung, dass die Chromhidrosis (blauer Schweiss) auf eine Bildung von Indigo zurückzuführen sei, als unwahrscheinlich. Verfasser ist der Ansicht, dass dieselbe auf einer Wucherung von chromogenen Pilzen beruhe.

Kossel.

Ueber die Verdauung des Fibrins durch Trypsin von A. Herrmann (*Zeitschrift f. physiol. Chemie* XI, 508—524). Der Verfasser bestätigt die Beobachtung von Hasebroek, dass bei der Einwirkung des Trypsin (wie bei der des Pepsins) auf frisches Fibrin zwei Globuline gebildet werden, von welchen das eine bei 52—54°, das andere bei 72—75° coagulirt (vergl. *diese Berichte* XX, Ref., 733). Befreit man das Fibrin vor der Verdauung durch Auswaschen mit Kochsalzlösung von der stets vorhandenen Verunreinigung mit Paraglobulin, so findet sich unter den Producten der Trypsinverdauung nur der bei 55° coagulirende Körper. Derselbe ist keine Heteroalbumose, sondern echtes Globulin und besitzt folgende specifische

Drehung: $\alpha_D = -37.0^0$ (im Mittel). Ueber die Identität desselben mit Fibrinogen konnten keine sicheren Anhaltspunkte gewonnen werden. Die specifische Drehung des Fibrinogens beträgt nach den Untersuchungen des Verfassers etwas über 43°. Kossel.

Physiologische und chemische Studien an Torpedo von Th. Weyl (*Zeitschrift f. physiol. Chemie* XI, 525—528). Das mit heissem Alkohol und Aether völlig erschöpfte elektrische Organ wird fein zerrieben und mit sehr verdünnter Natronlauge ausgezogen. Setzt man zu der filtrirten Lösung einen geringen Ueberschuss von Essigsäure, so scheidet sich das »Torpedo-Mucin« als weisser flockiger Niederschlag ab. Die durch mehrmaliges Lösen und Fällen gereinigte Substanz enthielt 52.5 pCt. Kohlenstoff; 7.2 pCt. Wasserstoff; 13.2 pCt. Stickstoff; 26.07 pCt. Stickstoff; 1.03 pCt. Schwefel. Der Körper ist in Salzsäure löslich und wird aus dieser Lösung durch Sättigung mit Kochsalz gefällt. Verfasser erhielt aus dem elektrischen Organ auch Leim und geringe Mengen von Globulinsubstanzen. Kossel.

Neue Untersuchungen über das Verhalten der Proteïnstoffe zu den Verdauungsfermenten von A. Stutzer (*Zeitschrift f. physiol. Chemie* XI, 529—536) (vergl. *diese Berichte* XX, Ref., 513 u. f.). Die Untersuchungen bilden die Vorarbeiten für ein Verfahren zur Werthschätzung der Nahrungs- und Futtermittel bezüglich der in ihnen enthaltenen Kohlehydrate mit Hülfe der künstlichen Verdauung. Aus den Angaben des Verfassers ist hervorzuheben, dass Pepsinlösung, welche 0.2 pCt. Salzsäure enthält, etwas weniger stickstoffhaltige Substanz verdaut, als solche, die 1 pCt. Salzsäure enthält. Bei schwach alkalischer Reaction wirkt die nach den Angaben des Verfassers hergestellte Pankreasflüssigkeit (*diese Berichte* XX, Ref., 515) besser, wie bei neutraler, während die Wirksamkeit der im Handel vorkommenden trockenen Pankreatin-Präparate durch die Gegenwart geringer Mengen Na_2CO_3 beeinträchtigt wird. Kossel.

Ueber die Beziehung einiger, in dem Harne bereits vorgebildeten, oder daraus durch einfache Proceduren darstellbaren Farbstoffe zu den Huminsubstanzen von L. v. Udránszky (*Zeitschrift f. physiol. Chemie* XI, 537—560; XII, 33—63). Die bisherigen zahlreichen Untersuchungen über die färbenden Bestandtheile des Harns lassen es unentschieden, ob der normale menschliche Urin ausser dem in manchen Fällen nachweisbaren Hydrobilirubin und den Indigo liefernden Substanzen einen charakteristischen chemisch definirbaren Farbstoffgenerator (Chromogen) enthält, oder ob die Färbung, die sich nach Abtrennung der beiden erwähnten Körper bei der Einwirkung von Säuren oder oxydirenden Agentien auf den Harn

einstellt, bedingt ist durch die Zersetzung verschiedener sonst ungefärbter Bestandtheile. Verfasser gelangt bei der Untersuchung dieser Verhältnisse zunächst zu dem Resultat, dass die Anwendung des von mehreren Autoren zur Isolirung der Harnfarbstoffe benutzten Amylalkohols zu beanstanden ist. Bei der Extraction des Harns mit Amylalkohol ist eine Verharzung desselben, die in diesem Falle zu groben Täuschungen führen muss, schwer zu vermeiden. Zur Isolirung des gefärbten Productes, welches beim Kochen des normalen Harns mit Säuren entsteht, wurde folgendes Verfahren angewandt. Der eiweiss- und zuckerfreie Harn wurde bei 60° bis auf $^1/_6$ eingedampft, mit Salzsäure versetzt, nach Abscheidung der Harnsäure 18 Stunden gekocht und der abgeschiedene feinpulverige schwarze Niederschlag abfiltrirt. Aus dem Filtrat konnte eine weitere Menge des Farbstoffs in unreiner Form gewonnen werden, indem ein Niederschlag von phosphorsaurem Kalk erzeugt wurde, welcher die braune Substanz völlig ausfällte. Der durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether durch mehrmalige Lösung in Natronlauge und Ausfällung mit Schwefelsäure gereinigte Körper ist unlöslich oder schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln; in Amylalkohol, concentrirten Ammoniak, Kali und Natronlauge löst er sich leicht; von concentrirter Salpetersäure wird er gelöst und zersetzt. Er ist sublimirbar. Die Ausbeute betrug 0.02—0.03 pCt. des angewandten Harns. Die Elementaranalyse ergab 55.3—56.3 pCt. Kohlenstoff; 4.16—4.38 pCt. Wasserstoff; 8.4 bis 10.3 pCt. Stickstoff. Mit Aetzkali im Oelbade auf 235—240° C. erhitzt, zerfiel diese Substanz unter Bildung von folgenden Producten: 1. Ammoniak, 2. einer schwarzen, in Alkohol theilweise löslichen, in Wasser und Aether schwer löslichen, in Alkalien leicht löslichen, stickstofffreien Substanz von der Zusammensetzung 62.26 pCt. Kohlenstoff; 3.9 pCt. Wasserstoff; 0.44 pCt. Asche. 3. Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Palmitinsäure (oder einem Gemisch verschiedener hoher Fettsäuren), 4. Brenzcatechin, 5. Protocatechusäure, 6. Oxalsäure. Das Brenzcatechin entsteht wahrscheinlich durch eine secundäre Reaction aus der Protocatechusäure. Da nach den bisher nicht publicirten Untersuchungen von F. Hoppe-Seyler die Huminsubstanzen der verschiedensten Herkunft (aus Kohlehydraten, Phenolen, Humus u. s. w.) dieselben Producte bei der Einwirkung des schmelzenden Kalis liefern und im Uebrigen dieselben Eigenschaften zeigen, so ist der aus dem Harn erhaltene Körper als Huminsubstanz zu betrachten. Es ergab sich ferner, dass die Ausbeute der Huminsubstanz aus dem normalen Harn in einem constanten Verhältnis steht zu der nach Flückiger bestimmten Reductionsfähigkeit des Harns (ungefähr 1 : 7). Weitere Versuche zeigten, dass die Indoxylverbindungen des normalen Harns einen wesentlichen Einfluss auf die Ausbeute an Huminsubstanzen nicht haben. Demgemäss muss man die reduciren-

den Substanzen des Harns als Muttersubstanzen der erwähnten Producte betrachten. Der Umstand, dass die aus dem Urin entstehenden Huminsubstanzen Stickstoff enthalten, steht der Annahme ihrer Bildung aus Kohlehydraten nicht im Wege, denn Verfasser zeigte, dass bei Gegenwart von Harnstoff durch die Einwirkung siedender Salzsäure auf Traubenzucker ebenfalls stickstoffhaltige Huminsubstanzen gebildet werden. Die Ausbeute an Huminsubstanz aus diabetischem Harn ist eine sehr beträchtliche. Durch weitere Untersuchungen wurde die Identität der Spaltungsproducte der aus normalem, aus diabetischem Harn und aus Traubenzucker und Harnstoff entstehenden Huminsubstanzen festgestellt. — Alle diejenigen Farbstoffe, welche von früheren Autoren aus normalem Urin durch Säuren, Erhitzen und Oxydation gewonnen wurden, sind, abgesehen von Indigo und Urobilin, als mehr oder weniger verunreinigte Huminsubstanzen anzusehn. Wahrscheinlich ist auch die gelbe Farbe des normalen Urins durch Huminsubstanzen bedingt. Es gelang dem Verfasser aus dem unzersetzten Pferdeharn durch Fällung mit Bleiacetat, Zersetzung des Niederschlages mit Natriumcarbonat, Fällung der gewonnenen Lösung mit Kalk eine Substanz zu gewinnen, welche hinsichtlich sämmtlicher Eigenschaften und der Zersetzungsproducte mit den nach obigem Verfahren dargestellten Huminsubstanzen völlige Uebereinstimmung zeigte. Auch aus dem Harn eines Hundes, welcher Phenol durch die Haut aufgenommen hatte, wurde derselbe dargestellt, die dunkle Farbe des Phenolharns hängt somit ebenfalls von Huminsubstanzen ab. Kossel.

Analytische Chemie.

Bestimmung des Atomgewichtes mittels des normalen Sulfates von G. H. Bailey (*Chem. Soc.* 1887, 676—683). Die Bestimmung des Atomgewichtes eines Metalles durch Ueberführung desselben in das normale Sulfat ist mit zwei Fehlerquellen von entgegengesetztem Zeichen behaftet, nämlich von der Unkenntniss, welche bezüglich der Temperatur herrscht, bei welcher die freie Schwefelsäure völlig ausgetrieben wird und bei welcher das normale Sulfat Zersetzung zu erleiden beginnt. Nach den Versuchen des Verfassers verliert Wismuthsulfat bei 405° die ungebundene Schwefelsäure; bei 418° entsteht bereits Verlust durch Zersetzung des normalen Sulfates. Suchte man das normale Sulfat durch Erhitzen über dem Gebläse in Oxyd zu ver-

wandeln, so entstand einerseits Verlust durch Verflüchtigung des Oxydes, andererseits gelang es selbst nach 40-stündigem Erhitzen nicht, die Schwefelsäure völlig auszutreiben, wenn nicht die Temperatur etwas über den Schmelzpunkt gesteigert wurde. — Zinksulfat wird bei 410° von allen Spuren anhaftender Schwefelsäure frei, bei 427° wurde beginnende Dissociation beobachtet. — Magnesiumsulfat giebt bei 360° alle ungebundene Säure frei und erleidet auch bei 450° noch keine Veränderung. Dagegen werden, wenn auch nach anhaltendem Glühen constantes Gewicht sich eingestellt hat, von dem Oxyde noch Spuren von Schwefelsäure hartnäckig zurückgehalten. — Die Sulfate von Blei und Baryum wurden nach dem Erhitzen auf 360° von anhaftender Säure frei gefunden und die Zersetzung der normalen Sulfate nahm bei 500° noch keinen Anfang. — Als Didymsulfat mit concentrirter Schwefelsäure zu einem Teig angemacht und auf 360° erhitzt wurde, näherte es sich zwar einem constanten Gewichte ohne dasselbe jedoch zu erreichen. Jede allmähliche Erhöhung der Temperatur erhöhte den Verlust; bei keinem Temperaturgrade konnte constantes Gewicht erzielt werden.

Schertel.

Eine empfindliche Probe auf Wismuth von E. B. Stone (*Journ. Soc. Chem. Industry* VI, 416). Wird eine verdünnte Lösung von Wismuthsulfat, welche nur wenig freie Schwefelsäure enthält, mit einigen Tropfen einer concentrirten Jodkaliumlösung versetzt, so entsteht eine schöne gelbe Färbung, durch welche man noch 0.00001 g Wismuthoxyd in 10 ccm Lösung erkennen kann. Verfasser gründet auf diese Reaction eine kolorimetrische Probe. (Gegenüber dieser Probe, welche wegen der leichten Ausscheidung von Jod wenig zuverlässig erscheint, theilt Dr. Watson folgendes Verfahren zur Ermittlung kleiner Wismuthmengen mit: Zu einem kleinen Theile der wismuthhaltigen Lösung, welche neutral oder nur schwach sauer sein muss, wird eine kleine Menge Bleinitrat und dann eine Jodkaliumlösung gegeben. Ist Wismuth zugegen, so wird je nach dem Mengenverhältnisse zwischen Blei und Wismuth ein orangegelber bis tief rother Niederschlag entstehen. Bei sorgfältiger Ausführung lässt sich auf diese Weise noch weniger als ein Milliontel Wismuth in wenigen Tropfen Lösung nachweisen.

Schertel.

Ueber die Trennung des Zinks von Nickel und Mangan und die Bestimmung des Nickels von Thomas Bailey (*Journ. Soc. Chem. Industry* VI, 499). Das Zink lässt sich von den beiden anderen Krystallen durch Fällung mit Schwefelwasserstoff aus einer heissen, freie Phosphorsäure haltenden Lösung trennen. Die Flüssigkeit wird mit Ammoniak versetzt bis ein Niederschlag sich zeigt und dann ein ziemlich grosser Ueberschuss von Dinatriumphosphat zugefügt. Die Lösung wird darauf durch tropfenweisen Zusatz von Salzsäure klar

gemacht und unter Erwärmung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Man lässt die Flüssigkeit noch längere Zeit stehen, während das Durchleiten fortgesetzt wird. Das Schwefelzink scheidet sich körnig aus völlig frei von Nickel und Mangan; Kobalt dagegen zeigt Neigung, spurenweise in den Niederschlag überzugehen, in grösseren Mengen das Eisen. Zur Fällung des Nickels wird die Lösung mit Schwefelammonium bis zum Beginn alkalischer Reaction, und darauf mit benzoësaurem Ammoniak versetzt und zuletzt mit wenigen Tropfen Salzsäure schwach angesäuert. In die kochende Flüssigkeit leitet man einen anhaltenden Strom Schwefelwasserstoffgas, welcher das Nickel vollständig ausfällt, und filtrirt heiss. Schertel.

Ueber die Zusammensetzung einiger Kokofentheere deutschen Ursprungs von G. Lunge (*Journ. Soc. Chem. Ind.* VI, 580—583). Zwei Sorten Theer, die eine von der Grube »Germania« bei Dortmund, wo in Oefen nach dem System Hoffmann-Otto, die andere von dem Steinkohlenwerke »Hibernia und Schamrock« bei Bochum, wo in Oefen eines anderen Systemes, welche von aussen geheizt werden, verkokt wird, ergaben folgende Zusammensetzung: Benzol 1.68 pCt. (1.12 pCt.); schwere Naphta 3.64 pCt. (2.06 pCt.); rohes Naphtalin 7.69 pCt. (1.53 pCt.); rohe Phenole 2.23 pCt. (6.93 pCt.); 33 pCt. Anthracen 1.59 pCt. (0.72 pCt.); Kreosotöl zum Imprägniren von Holz: 8.24 pCt. (15.67 pCt.); Anthracenöl 42.76 pCt. (21.93 pCt.); Pech 30.55 pCt. (43.41 pCt.); Wasser: — (3.83 pCt.) Schertel.

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

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Geschwindigkeit der Esterbildung von N. Menschutkin (*Compt. rend.* 105, 1016; vergl. auch *Zeitschr. für physik. Chemie* I, 611). Im Anschluss an seine bekannten früheren Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Esterbildung hat der Verfasser jetzt die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf einatomige Alkohole studirt. Die Substanzen wurden in äquivalenten Mengen gemischt und mit dem fünfzehnfachen Volum Benzol versetzt, um den Einfluss der stattfindenden Volumänderungen abzuschwächen. Alsdann wurde die Mischung eine bestimmte Zeit auf 100° erhitzt und nach rascher Abkühlung in Wasser durch Titration der Grad der Umsetzung ermittelt. Es zeigte sich, dass die Reaction bei genügend langer Dauer vollständig wird, und dass bis zu etwa 90 pCt. der Verlauf sehr regelmässig durch die Gleichung: $x(A-x) = A.k.t$ dargestellt werden kann. Die Geschwindigkeitsconstante k lässt sich also nach dieser Gleichung berechnen. Die gefundenen Mittelwerthe sind in folgender Tabelle zusammengestellt, wobei die Constante für den Methylalkohol gleich 100 gesetzt wurde.

Methylalkohol	100.0
Aethylalkohol	47.9
Propylalkohol	45.6
Normal-Butylalkohol	44.1
Isobutylalkohol	38.1
Normal-Heptyalalkohol	37.3
Normal-Octylalkohol	35.8
Normal-Tetradecylalkohol	27.6
Normal-Hexadecylalkohol	25.5
Normal-Octodecylalkohol	23.2
Myricylalkohol	16.5
Allylalkohol	27.2

α-Methylallylalkohol	25.3
Benzylalkohol	26.6
Dimethylcarbinol	14.1
Methyläthylcarbinol	11.6
Methylhexylcarbinol	8.7
Methylallylcarbinol	6.1
Trimethylcarbinol	0.8

Man erkennt aus der Zusammenstellung den Einfluss, welchen Zusammensetzung und Isomerie der Alkohole auf die Geschwindigkeit der Esterbildung ausüben. Der Verfasser geht auf die Regelmässigkeit dieser Beziehungen näher ein.

Die Details der Untersuchung sind in der *Zeitschr. für physikal. Chemie* (a. a. O.) angegeben. Es sei daraus noch eine Bemerkung über den Einfluss des Lösungsmittels angeführt. Wenn statt Benzol Hexan zur Verdünnung des Reactionsgemisches verwendet wird, so erscheint die Geschwindigkeit mehr als doppelt so gross, und auch in Xylollösung geht die Reaction bedeutend rascher vor sich als in Benzollösung. Horstmann.

Ueber die Compressibilität der Lösungen des Aethylamins in Wasser von Isambert (*Compt. rend.* 105, 1173). Die Zusammendrückbarkeit wässriger Lösungen des Aethylamins erscheint bei gehöriger Verdünnung kleiner als diejenige des reinen Wassers, trotzdem das reine flüssige Aethylamin bedeutend mehr zusammendrückbar ist. Der Verfasser schliesst daraus, dass die Lösung eine wahre chemische Verbindung enthalte (vergl. *diese Berichte* XIX, Ref. 624). Bei der Vermischung gleicher Volume von Aethylamin und Wasser vermindert sich das Gesammtvolum um ca. 7 pCt., und bei der Auflösung von einem Formelgewicht Aethylamin in viel Wasser werden 6.25 Cal. frei. Horstmann.

Einfluss der molecularen Annäherung auf das chemische Gleichgewicht gasförmiger homogener Systeme von Sarrau und Vieille (*Compt. rend.* 105, 1222). Die Mittheilung bezieht sich auf die Zusammensetzung der gasförmigen Verbrennungsproducte einiger Explosivstoffe, wenn sich dieselben bei verschiedener Dichtigkeit zersetzen. Horstmann.

Ueber die specifische Wärme des Tellurs von Ch. Fabre (*Compt. rend* 105, 1249). Nach den Messungen des Verfassers erscheint die specifische Wärme des Tellurs in seinen verschiedenen Modificationen (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 412) nicht wesentlich verschieden. Die erhaltenen Zahlen liegen zwischen 0.52 und 0.48. Horstmann.

Ueber die umkehrbare Zersetzung einiger Salze durch Wasser von G. Fousserau (*Ann. chim. phys.* XII, 553; vergl. *diese Berichte* XIX, Ref. 731). Horstmann.

Ueber die moleculare Constitution verdünnter Lösungen von M. Planck (*Zeitschr. f. phys. Chem.* I, 567). Verfasser führt eine Bemerkung näher aus, die in einer vorangehenden Arbeit gemacht wurde (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 767). Es handelt sich um die Schlüsse, welche man aus Beobachtungen über die Gefrierpunktserniedrigung, die Dampfspannung u. s. w. bezüglich der Constitution gelöster Stoffe ziehen kann. Die Resultate, zu welchen der Verfasser gelangt, sind in ganz ähnlicher Form bereits früher von van't Hoff entwickelt oder angedeutet worden, wobei der Letztere von den Erscheinungen des osmotischen Druckes ausging (vergl. *Zeitschr. f. phys. Chem.* I, Ref. 481 und *diese Berichte* XX, Ref. 674). Die Entwickelungen des Verfassers ruhen im wesentlichen allein auf den Grundsätzen der Thermodynamik und im speciellen Falle auf der Voraussetzung, dass die Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels relativ sehr viel grösser sei, als die Anzahl der Moleküle des gelösten Stoffes. Bezeichnen n_0 und n die Anzahl der Moleküle, M_0 und M die Moleculargewichte der Lösung, resp. des gelösten Stoffes, ferner t die Gefriertemperatur der Lösung und t_0 diejenige des reinen Lösungsmittels, endlich q_0 die Schmelzwärme des letzteren, so ergiebt sich für die moleculare Gefrierpunktserniedrigung $T = M(t_0 - t)$ die Beziehung:

$$T = 1.97 \frac{t_0^2}{q_0} \cdot \frac{n M}{n_0 M_0}.$$

$n_0 M_0$ bedeutet darin die Masse des Lösungsmittels; dagegen kann das Product nM nicht ohne weiteres gleich der Masse der gelösten Substanz gesetzt werden, weil möglicherweise ein Theil der gelösten Moleküle zu grösseren Complexen vereinigt oder aber disociirt sein kann. Es ist daher allgemein die Masse der gelösten Substanz $= \frac{nM}{i}$ zu setzen, worin der Factor i, der kleiner oder grösser als 1 sein kann, einen Maassstab für den Grad der Zersetzung der gelösten Moleküle bildet. Betrachtet man nun eine Lösung, in welcher sich die Masse des gelösten Stoffes zu der des Lösungsmittels wie 1 : 100 verhält, so reducirt sich die obige Gleichung auf:

$$T = 0.0197 \cdot \frac{t_0^2}{q_0} \cdot i.$$

Hätten alle gelösten Moleküle das angenommene Moleculargewicht M und wäre folglich n die wirkliche Anzahl normaler Moleküle, so wäre $i = 1$. Folglich ist

$$T_n = 0.0197 \frac{t_0^2}{q_0}$$

als die »normale« Gefrierpunktserniedrigung zu betrachten. Dieselbe kann, wenn die Schmelztemperatur und die Schmelzwärme des

betreffenden Lösungsmittels bekannt sind, nach der Gleichung berechnet und mit der beobachteten Erniedrigung verglichen werden. Aus der Vergleichung ergiebt sich alsdann auch der Werth von i; denn durch Division der beiden letzten Ausdrücke findet man einfach $T/T_n = i$.

Nach den Beobachtungen von Raoult schwankt nun der Betrag der molecularen Gefrierpunktserniedrigung bei einem bestimmten Lösungsmittel mit verschiedenen gelösten Substanzen in den meisten Fällen um zwei Mittelwerthe, von welchen der eine etwa doppelt so gross ist, als der andere. Diese Mittelwerthe sind für einige Lösungsmittel in der folgenden Tabelle mit den berechneten normalen Erniedrigungen zusammengestellt.

Lösungsmittel	t_0	q^0	T_n	T beobachtet	
Essigsäure	290.2	44.34	37.5	36—40	19
Ameisensäure . . .	281.9	58.44	26.8	28	14
Benzol	278.4	29.09	52.5	47—51	25
Nitrobenzol	278.7	22.30	68.7	68	34
Wasser	273.4	79.58	18.5	33—43	17—20

Wie man aus dieser Tabelle ersieht, stimmt in allen Fällen die berechnete normale Gefrierpunktserniedrigung mit einem der beobachteten Mittelwerthe nahe überein. Die betreffenden Lösungen enthalten also normal zusammengesetzte Moleküle. Bei den vier erstgenannten Lösungsmitteln sind dies die Lösungen mit stärker erniedrigtem Gefrierpunkte. Für die anormalen Lösungen derselben ist $i = T/T_n$ nahe zu gleich 1/2 d. h. die Anzahl der Moleküle ist durch die Bildung von Doppelmolekülen auf die Hälfte vermindert. Das umgekehrte Verhalten findet sich aber in dem wichtigsten Falle, bei den Lösungen in Wasser. Die normale Gefrierpunktserniedrigung entspricht den kleineren beobachteten Werthe; derselbe wird aber nur bei einer Minderzahl von Stoffen (bei schwachen Säuren und deren Salzen, und bei organischen Verbindungen) gefunden. Die meisten wässrigen Lösungen, und namentlich diejenigen der bisher als normal angesehenen Salze starker Säuren, zeigen eine doppelt so grosse Gefrierpunktserniedrigung. D. h. also, i wird ungefähr gleich 2; die Anzahl der Moleküle muss demnach durch eine Spaltung verdoppelt sein. Dieses merkwürdige Resultat passt wenig zu den bisher herschenden Anschauungen. Die Schlüsse ruhen jedoch ausschliesslich auf Principien ganz allgemeiner Natur, die man schwerlich wird verwerfen können. Daher bleibt kaum ein anderer Ausweg übrig. (Ueber einen Versuch zur Erklärung, siehe unten Arrhenius.)

Horstmann.

Ueber die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe von S. Arrhenius (*Zeitschr. f. prakt. Chem.* I, 631). Der Verfasser hat bereits früher, anknüpfend an die Clausius'schen Vorstellungen, die Ansicht aufgestellt und begründet, dass die elektrische Leitungsfähigkeit wässriger Lösungen durch eine Spaltung der gelösten Substanz in ihre Ionen bedingt sei; KCl sei z. B. in K und Cl, HNO_3 in H und NO_3 gespalten. Die Spaltung erstrecke sich jedoch im Allgemeinen nur auf einen Theil der gelösten Substanz; und je grösser die relative Anzahl der durch die Spaltung »active« gewordenen Moleküle werde, desto grösser werde auch die moleculare Leitungsfähigkeit. Bei unendlich grosser Verdünnung seien vermuthlich alle Moleküle dissociirt und die Leitungsfähigkeit erreiche ihr Maximum; bei mässigen Verdünnungen sei die Leitungsfähigkeit annähernd der Anzahl der activen Moleküle proportional. Aus dem Verhältniss der Leitungsfähigkeit bei gegebener Verdünnung zu dem Maximalwerthe bei sehr grosser Verdünnung könne daher die relative Anzahl der activen Moleküle berechnet werden. Wird mit α jenes Verhältniss der Leitungsfähigkeiten, der sogenannte »Activitätscoëfficient«, bezeichnet, ferner mit m und n die Anzahl der inactiven resp. der activen Moleküle, so kann $\alpha = \frac{m+n}{n}$ gesetzt werden.

Dieser Erklärung schienen sich grosse Bedenken von chemischer Seite entgegenzustellen, welche deren Aufnahme erschwerten. Nun ist es aber dem Verfasser gelungen, eine Reihe ganz anderer Erscheinungen in den Kreis seiner Betrachtungen hineinzuziehen und dadurch eine starke Stütze zu gewinnen. Die Anwendung thermodynamischer Grundsätze auf die Eigenschaften verdünnter Lösungen (Gefrierpunkt, Dampfspannung, osmotischer Druck) führt nämlich, wie van't Hoff zuerst ausgesprochen hat, gleichfalls zu dem Schlusse, dass die meisten in Wasser gelösten Stoffe eine Dissociation erlitten haben, welche die Anzahl der vorhandenen Moleküle vermehrt (vergl. das voranstehende Referat über eine Mittheilung von Planck). Man erhält eine Gleichung, die numerisch zu berechnen erlaubt, in welchem Verhältniss die Molekülzahl vermehrt ist, sobald nur geeignete Beobachtungen über die Gefrierpunktserniedrigung oder die Dampfspannung u. s. w. vorhanden sind. Dieses Verhältniss ist gleich der in van't Hoff's Gleichungen mit i bezeichneten Grösse (vergl. *diese Berichte* XIX, Ref. 48). Die supponirte Zersetzung muss aber auch hier im Allgemeinen als eine partielle angesehen werden. Bedeutet m die Anzahl der unzersetzten und n die Anzahl der zersetzten Moleküle, ferner k die Anzahl der Theile, in die jedes Molekül zerfällt, so ist daher

$$i = \frac{m+kn}{m+n}.$$

Der Verfasser sprach nun den glücklichen Gedanken aus, dass die hier in Betracht kommende Dissociation nichts anderes sei als die Spaltung in Ionen, welche nach seiner Ansicht die elektrische Leitungsfähigkeit bedingt. Unter dieser Voraussetzung haben m und n dieselbe Bedeutung in den oben gegebenen Ausdrücken für α und für i, und es entsteht somit zwischen jenen beiden, aus ganz verschiedenartigen Beobachtungen abgeleiteten, Grössen eine theoretische Beziehung, welche experimentell geprüft werden kann. Diese Beziehung hat nun der Verfasser in der That an einem ziemlich umfassenden Beobachtungsmaterial in überraschender Weise bestätigt gefunden. Die Grösse i wurde für eine Reihe einprocentiger Lösungen einerseits aus den Beobachtungen von Raoult über die Gefrierpunktserniedrigung, andererseits aus den Angaben verschiedener Forscher über das elektrische Leitungsvermögen berechnet, und die tabellarische Zusammenstellung zeigt durchgehends eine sehr befriedigende Uebereinstimmung der beiden Werthe. Für eine Anzahl von nicht oder schlecht leitenden Lösungen (hauptsächlich mit organischen Verbindungen) ist α nahe gleich Null zu setzen, und dementsprechend ergiebt sich aus den Gefrierpunktsbeobachtungen $i = 1$, wie es die obige Gleichung verlangt. Bei zunehmend besseren Leitern (Basen, Säuren und Salzen) steigen die beiden Werthe von i gleichzeitig und unterscheiden sich nur selten mehr, als die Beobachtungsfehler gestatten. Einzelne grössere Abweichungen können überdies durch besondere Umstände erklärt werden. Man muss darnach anerkennen, dass die Annahme einer Spaltung der gelösten Substanzen in ihren Ionen grosse Wahrscheinlichkeit für sich hat, trotz der entgegenstehenden Bedenken von chemischem Standpunkt. Es mag daran erinnert sein, dass, nach dem Verhalten der Elektrolyte unter dem Einfluss äusserer elektrischer Kräfte, einer Trennung der Ionen im Innern der Flüssigkeit kein anderes Hinderniss im Wege steht, als die Anziehungen, welche von den Elektricitätsmengen ausgehen, mit welchen die Ionen bei ihrer Wanderung nach den Polen hin beladen sein müssen. Besondere chemische Kräfte halten die Ionen nicht mehr zusammen. Die Anziehungen und Abstossungen jedoch, welche von den elektrischen Ladungen ausgehen, müssen bei Ausschluss äusserer elektrischer Kräfte eine vollständig gleichmässige Vermischung der Ionen hervorbringen, wie wenn dieselben chemisch verbunden wären. Mit diesem Zustande ist die Annahme des Verfassers wohl verträglich, dass sich die Ionen bei physikalischen und bei chemischen Vorgängen wie selbstständige Moleküle verhalten, die unabhängig von einander in der Flüssigkeit sich bewegen können. Von chemischem Standpunkte ist dagegen zu beachten, dass diese Selbstständigkeit ungesättigten Theilen der gewöhnlichen Moleküle oder gar einzelnen Atomen zugeschrieben

wird, die sich aber freilich in einem ungewöhnlichen elektrischen Zustande befinden.

Der Verfasser macht ferner noch darauf aufmerksam, dass eine auffallende Eigenthümlichkeit der Lösungen gleichfalls ihre Erklärung in seinen Annahmen findet. In mehreren Eigenschaften der verdünnten wässrigen Lösungen hat man Regelmässigkeiten gefunden, welche auf eine additive Natur dieser Eigenschaften hinweisen; dieselben können angesehen werden als Summe der Eigenschaften der Bestandtheile des gelösten Körpers. Dies gilt namentlich deutlich für die elektrische Leitungsfähigkeit und für die Neutralisationswärme. Die bisher räthselhafte Erscheinung wird leicht verständlich, wenn man sich in der Lösung die betreffenden Bestandtheile getrennt und chemisch von einander unabhängig denkt. Zugleich erklären sich aber auch die zahlreichen Abweichungen und Ausnahmen von den fraglichen Regelmässigkeiten, wenn man beachtet, dass die gelösten Stoffe im Allgemeinen nur theilweise in ihre Ionen gespalten werden. Die Additionsgesetze werden um so strenger erfüllt sein, je vollständiger die Spaltung ist, und die Abweichungen werden um so augenfälliger sein, je mehr Moleküle unzersetzt in der Lösung bleiben. Auch in dieser Richtung fand der Verfasser seine Folgerungen thatsächlich bestätigt. Horstmann.

Studien zur Contactelektricität von W. Ostwald (*Zeitschr. f. phys. Chem.* I, 583). Der Verfasser suchte eine möglichst genaue Methode auszuarbeiten, um die elektrischen Potentialdifferenzen bei der Berührung zweier Stoffe unabhängig von anderen Potentialdifferenzen zu ermitteln, was bisher noch nicht befriedigend geschehen konnte. Das Verfahren, welches auf dem Verhalten einer tropfenden Quecksilberelektrode beruht, wurde hauptsächlich zur Bestimmung der Spannungsunterschiede benutzt, welche durch die Berührung einiger Metalle mit Säuren und Salzlösungen hervorgebracht werden. Die erhaltenen Zahlen wurden mit Bezug auf die chemische Natur der betreffenden Substanzen und auf den Wärmewerth der möglichen chemischen Reactionen einer Discussion unterworfen, deren Resultate jedoch im Originale nachgesehen werden müssen. Horstmann.

Ueber Molecularvolumina aromatischer Verbindungen von Fr. Neubeck (*Zeitschr. f. phys. Chem.* I, 648). Das Volum einiger Benzolderivate wurde bei dem Siedepunkt unter verschiedenen Drucken nach der verbesserten Ramsay'schen Methode bestimmt. Es ergab sich, dass die Volumbeziehungen nicht wesentlich geändert werden, wenn man die Siedepunkte unter 450 oder 200 mm, statt unter 760 mm, als Vergleichstemperatur annimmt. — Der Einfluss einer Substitution von CH_3, NO_2 oder NH_2 für Wasserstoff in einem Benzolkohlenwasserstoff wurde allgemein verschieden gefunden, je nach der Stellung

des substituirten Wasserstoffs. Bei Orthostellung ist der Volumzuwachs regelmässig kleiner als bei Meta- und Parastellung. — Auch haben die isomeren Derivate regelmässig ungleiches Molecularvolum, in der Weise, dass die Paraverbindung den grössten, die Orthoverbindung den kleinsten Raum beansprucht und dass die Unterschiede zwischen den Para- und Metaverbindungen erheblich kleiner sind als zwischen den Meta- und Orthoverbindungen. Horstmann.

Wirkung der Vanadinsäure auf Fluorkalium von A. Ditte (*Compt. rend.* 105, 1067—1070). Wird Fluorkalium mit überschüssiger Vanadinsäure im geschlossenen Platintiegel unter möglichstem Luftabschluss erhitzt und die dabei entstandene ziegelrothe Krystallmasse mit Wasser gelöst, so scheidet die filtrirte rothe Lösung beim Erkalten zunächst orangerothe Blättchen von $3\,V_2O_5 . 2\,KF . 5\,H_2O$ ab, denen sich später derbe, rothe Prismen von $4\,V_2O_5 . 2\,KF . 8\,H_2O$ beimischen. Nimmt man die Erhitzung des Platintiegels am Boden eines langen Rohres aus grünem Glase vor, so resultiren bei analoger Behandlung ausser der Verbindung $3\,V_2O_5 . 2\,KF . 5\,H_2O$ rubinrothe Prismen von $3\,V_2O_5 , 4\,KF . 6\,H_2O$ und citronengelbe Krystalle von $V_2O_5 . 4\,KF$. — Bei Anwendung eines Ueberschusses von Fluorkalium entsteht eine hellgelbe Schmelze, welche im Wasser zunächst nur Fluorkalium abgiebt; durch mehr Wasser erhält man alsdann eine orangegelbe Lösung, aus welcher die krystallisirten Verbindungen $2\,V_2O_5 . 2\,KF . 8\,H_2O$, $3\,V_2O_5 . 4\,KF . 4\,H_2O$ und $V_2O_5 . 4\,KF . 3H_2O$ gewonnen werden. Nimmt man einen grossen Ueberschuss von Fluorkalium, so erhält man bei analoger Behandlung ausser $3\,V_2O_5 . 2\,KF . 5\,H_2O$ fast farblose (schwach grünlich-gelbe) Krystalle von $V_2O_5 . 8\,KF . 3\,H_2O$ und Krystalle von $V_2O_5 . 4\,KF . 2\,H_2O$. — Wird überschüssige Vanadinsäure mit Fluorkalium dagegen bei Luftzutritt erhitzt, so liefert die Schmelze Vanadinsäure, Kaliumbivanadat und $V_2O_5 . 4\,KF$, während Vanadinsäure mit überschüssigem Fluorkalium bei Luftzutritt erhitzt, eine Masse ergiebt, aus deren wässriger Lösung Kaliumbivanadat und gelblich weisse Krystalle von $V_2O_5 . 8\,KF . 2\,H_2O$ erhalten werden. — Durch Auflösen von Vanadinsäure in concentrirter Fluorkaliumlösung lassen sich die Verbindungen $V_2O_5 . 8\,KF$ und $V_2O_5 . 4\,KF$ darstellen. Gabriel.

Verbindungen von Cyanzink mit Ammoniak von Raoul Varet (*Compt. rend.* 105, 1070—1072). Während aus Ammoniak und Chlor-, Brom- resp. Jodzink häufig gleichzeitig mehrere Verbindungen entstehen, erhält man aus Cyanzink bei Anwesenheit von Wasser stets nur $Zn\,Cy_2 . 2\,NH_3 . H_2O$ und bei Ausschluss von Wasser $Zn\,Cy_2 . 2\,NH_3$. Erstere Verbindung schiesst in durchsichtigen Prismen an, wenn man Cyanzink in warmem Ammoniak unter Durchleiten von Ammoniakgas löst, durch die filtrirte Lösung unter Kühlung Ammoniakgas leitet,

die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystalle durch gelindes Erwärmen wieder in Lösung bringt und nun die filtrirte Lösung in die Kälte stellt. Die Verbindung verliert an der Luft Wasser und Ammoniak, ist leicht in wässrigem und alkoholischem Ammoniak löslich und geht beim Erhitzen im Ammoniakgasstrom in $Zn\,Cy_2 . 2\,NH_3$ über. Letzterer Körper wird auch und zwar in durchsichtigen Kryställchen erhalten, wenn man alkoholisches Ammoniak mit Cyanzink unter Durchleiten von Ammoniak sättigt und die filtrirte Lösung unter einer Glocke stehen lässt; er haucht an der Luft Ammoniak aus und ist leicht in wässrigem und alkoholischem Ammoniak löslich. Gabriel.

Organische Chemie.

Ueber Benzoltrisulfonsäure von C. Loring Jackson und John F. Wing (*Americ. Chem. Journ.* 9, 325—348). Bei der Darstellung von benzol-*p*-disulfonsaurem Kalium wurde das rohe Kaliumsalz einer wiederholten Behandlung mit rauchender Schwefelsäure unterworfen und dabei benzoltrisulfonsaures Kalium erhalten. Weitere Versuche lehrten, dass die Gegenwart von Kaliumsulfat die Entstehung der Trisulfonsäure verursacht und dass die gewöhnliche Schwefelsäure bei Anwesenheit von Kaliumsulfat Benzolsulfonsäure in Trisulfonsäure zu verwandeln vermag. Verfasser geben folgende Vorschriften: 15 g benzol-*m*-disulfonsaures Kalium werden in einer Porzellanschale mit 18 g concentrirter Schwefelsäure gemischt und über freier Flamme mit der Vorsicht erhitzt, dass die Ränder der Flüssigkeit nicht zu verkohlen beginnen. Wenn die Lösung des Salzes erfolgt ist und weisse Dämpfe aufsteigen, wird noch einige Minuten erhitzt, worauf die Masse teigig wird und die Entwicklung der Dämpfe nachlässt. Nach dem Erkalten wird der Rückstand in Wasser gelöst und mit Baryumcarbonat im Ueberschuss behandelt. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgekocht und das Waschwasser mit dem Filtrat vereinigt, durch Kaliumsulfat das gelöste Barytsalz zersetzt und die Lösung des Kaliumsalzes zur Krystallisation eingeengt. Die Ausbeute kann bis auf 44 pCt. der theoretischen gebracht werden. Weniger ergiebig aber zur Darstellung grösserer Mengen geeigneter ist das Verfahren: Benzol mit dem gleichen Volumen gewöhnlicher Schwefelsäure in einem Kolben mit Rückflusskühler bis zur vollständigen Lösung zu kochen, die Lösung mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und

mit 60—70 pCt. vom Gewichte des angewandten Benzols Kaliumsulfat zu mischen und in einer untubulirten Retorte zu erhitzen, bis etwa ein Drittel der gesammten angewandten Schwefelsäure übergegangen ist. Der Rückstand wird in mehrere Porzellanschalen verteilt und wie oben angegeben weiter behandelt. · · Zur Darstellung von Bromsubstitutionsproducten wurde das Silbersalz mit Brom versetzt; die Reaction verläuft aber nach folgendem Schema: $C_6H_3(SO_3Ag)_3 + 3Br_3 + 3H_2O = 3AgBr + C_6H_3(SO_3H)_3 + HBrO_3 + 2HBr$. Auch durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit Brom im geschlossenen Rohre konnte kein bromirtes Derivat erhalten werden. Mit rauchender Salpetersäure kann das Kaliumsalz ohne Veränderung gekocht werden. — Benzoltrisulfochlorid, $C_6H_3(SO_2Cl)_3$, wird erhalten, wenn man in einer Röhre oder Flasche das bei 150° getrocknete Kaliumsalz mit Phosphorpentachlorid im Luftbade auf 150° erhitzt. Wenn das Oxychlorid abdestillirt ist, wird das Product kurze Zeit mit warmem Wasser behandelt und durch Krystallisation aus Chloroform gereinigt. Es bildet kleine seidenglänzende, flache Nadeln; aus Benzol krystallisirt es in deutlichen triklinen Formen. Es schmilzt bei 184° und sublimirt über 200°, flache Nadeln bildend. Durch Kochen mit Wasser oder Alkohol wird es zersetzt. Benzoltrisulfonsäureester, $C_6H_3(SO_3C_2H_5)_3$, durch Einwirkung von Jodäthyl auf benzoltrisulfonsaures Silber dargestellt, bildet weisse, glänzende Krystalle von mehr als Centimeterlänge, welche dem triklinen System angehören, bei 147° schmelzen, aber schon durch längeres Erhitzen auf 110° Zersetzung erleiden, wobei Benzoltrisulfonsäure als Rückstand bleibt. Von Alkohol wird der Ester gelöst, aber selbst wenn absoluter Alkohol angewendet wurde, unter Bildung von Aethyläther und der freien Säure zerlegt. — Benzoltrisulfamid krystallisirt aus kochendem Wasser in glänzenden flachen Nadeln, bisweilen auch in quadratischen Prismen. Es schmilzt bei 310—315°. Durch Silbernitrat wird es aus der heissen Lösung als weisser flockiger Niederschlag gefällt. Durch Kochen des Amides mit gelbem Quecksilberoxyd entstehen weisse Verbindungen, von welchen zwei $C_6H_3(SO_2NHHgOH)_3$ und $[C_6H_3(SO_2NH)_3]_2 2Hg_3$ analysirt wurden. — Benzoylbenzoltrisulfamid, $C_6H_3(SO_2NHCOC_6H_5)_3$, wird erhalten wenn Benzoltrisulfamid mit 3 Molekülen Benzoylchlorür in einer Flasche mit Rückflusskühler auf 140° erhitzt wird. Ueber 150° tritt bereits Zersetzung ein. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in kurzen Prismen. Es schmilzt unter Zersetzung, wobei hauptsächlich Kyaphenin gebildet wird. Die Natriumverbindung erscheint als weisser unkrystallisirbarer Firniss, ebenso die Baryumverbindung, welcher die Verfasser die Formel $[C_6H_3(SO_2NC_7H_5O)_3]_2Ba_3$ zuschreiben. — Durch Erhitzen des Benzoylbenzoltrisulfamides mit Phosphorpentachlorid entsteht die Verbindung $C_6H_3(SO_2N = CClC_6H_5)_3$, welche farblose Würfel ohne be-

stimmten Schmelzpunkt bildet. Durch gelindes Erwärmen mit Anilin wird das Chlorid in Benzoltrisulfobenzenylphenylamidin, $C_6H_3[SO_2N=C(NHC_6H_5)C_6H_5]_3$ übergeführt. Dasselbe bildet weisse bei 196° schmelzende Nadeln. — Benzoltrisulfanilid, durch Erwärmen von Benzoltrisulfochlorid mit Anilin erhalten, bildet kurze dicke Prismen, welche bei 237° schmelzen. — Wird trockenes Benzoltrisulfonsaures Kalium mit der theoretischen Menge Cyankalium gemischt und erhitzt, so entsteht ein weisses Sublimat, welches sich mit alkoholischem Kali nur schwierig verseifen lässt. Durch Zersetzen des Kaliumsalzes mit Salzsäure und Umschütteln mit Aether wurde eine bei 320—325° schmelzende Säure gewonnen, deren Silbersalz nach einer Silberbebestimmung die Zusammensetzung $C_6H_3(CO_2Ag)_3$ besitzt, und welche sonach Trimesinsäure zu sein scheint. — Durch Erhitzen von 1 Molekül Benzoltrisulfochlorid mit 6 Molekülen Fünffachchlorphosphor auf 200—210° (siehe Barbaglia und Kekulé, *diese Berichte* V, 875) erhält man einen in langen Nadeln krystallisirenden Körper, welcher bei 63° schmilzt. Um zu prüfen, ob dieser mit dem symmetrischen Trichlorbenzol (Schmelzpunkt 63.5°) identisch sei, wurde derselbe mit rauchender Salpetersäure erwärmt. Statt des erwarteten, von Beilstein und Kurbatow (*diese Berichte* X, 271) beschriebenen Trichlormononitrobenzols (Schmelzpunkt 68°) wurde ein bei 130° schmelzender Körper in langen dicken Prismen erhalten. Derselbe stellt das Trichlordinitrobenzol dar, welches aus dem symmetrischen Trichlorbenzol hervorgeht, wie aus besonderem Versuche sich ergab. (Siehe unten).

Schertel.

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf das symmetrische Trichlorbenzol von C. Loring Jackson und John F. Wing (*Americ. Chem. Journ.* 9, 348—355). Zur Darstellung des symmetrischen Trichlorbenzols wurde Dichloranilin aus Dichloracetanilid in essigsaurer Lösung mit Chlor behandelt und das Trichloranilin nach Bässmann's Methode (*Ann.* 191, 206) in Trichlorbenzol übergeführt. Trichlordinitrobenzol. Symmetrisches Trichlorbenzol wurde in Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.505 bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, die Lösung in kaltes Wasser oder Schnee gegossen und der Niederschlag durch wiederholte Krystallisation aus heissem Alkohol gereinigt, bis der Schmelzpunkt der Krystalle constant bei 129.5° blieb. Die Analyse zeigte, dass dem Körper die Formel des Trichlordinitrobenzols zukomme. Dasselbe bildet dicke lange, weisse Prismen, die in kaltem Alkohol, in Benzol, Chloroform, Aether und Eisessig löslich sind. Die Salpetersäure war durch Destillation von Salpeter mit Schwefelsäure im Verhältniss gleicher Moleküle dargestellt. Beilstein und Kurbatow hatten mit einer Salpetersäure von 1.52 specifischem Gewicht nur Trichlormononitro-

benzol erhalten. Die Verfasser erklären diese und ähnliche Beobachtungen, dass Salpetersäuren von höherem specifischem Gewichte sich weniger wirksam zeigten, dadurch, dass die dichteren Säuren reicher an Untersalpetersäure, aber ärmer an Salpetersäurehydrat gewesen seien. Die von ihnen angewandte Säure vom specifischen Gewicht 1.505 bestand aus 0.5 pCt. NO_2; 96.92 pCt. HNO_3; 2.58 pCt. H_2O während eine stark gelbe Säure vom specifischen Gewicht 1.535: 5.0 pCt. NO_2 und 93.38 pCt. HNO_3 enthielt. (Vergl. auch Nietzki und Hagenbach, *diese Berichte* XX, 333). — Trichlortrinitrobenzol wurde aus dem Trichlordinitrobenzol dargestellt, wenn man das letztere in einer Flasche eine halbe Stunde lang mit einer Mischung von rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.505 zum Sieden erhitzte. Es erfolgte vollständige Auflösung in der Wärme, beim Abkühlen fand beträchtliche Ausscheidung statt. Das Trichlortrinitrobenzol krystallisirt aus Alkohol in weissen ziemlich dicken Nadeln, welche bei 187° schmelzen, Schertel.

Ueber Nitroderivate des Oxanilides von W. G. Mixter und F. O. Walther (*Americ. Chem. Journ.* 9, 355—361). Paradinitrooxanilid wurde erhalten, als 10 g Oxanilid mit 150 ccm Salpetersäure, spec. Gewicht 1.4 auf dem Wasserbade erwärmt wurden. Die Ausbeute war fast die theoretische — Tetranitrooxanilid. Wird Oxanilid langsam zu rauchender Salpetersäure gegeben, so wird es gelöst; nach einigen Minuten erscheinen kleine Krystalle, welche beim Erwärmen sich reichlich bilden. Zur Vollendung der Reaction wird die Flüssigkeit zehn Minuten zum Sieden erhitzt, der krystallische Niederschlag nach dem Abkühlen auf ein Platinfilter gegeben und zuerst mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) dann mit Wasser und zuletzt mit Alkohol gewaschen. Das saure Filtrat giebt beim Verdünnen mit Wasser noch eine reichliche Fällung der Tetranitroverbindung. Das Tetranitrooxanilid ist weiss und schmilzt bei 300°; es ist in heissem Alkohol, in Benzol und Eisessig nur wenig löslich. Es lässt sich leicht verseifen, das daraus entstehende Dinitroanilin schmilzt bei 182°. — Hexanitrooxanilid wird dargestellt, wenn man 10 g Oxanilid bei gewöhnlicher Temperatur in 150 ccm rauchender Salpetersäure löst und mit einem gleichen Volumen Vitriolöl versetzt. Es scheidet sich sofort ein starker Niederschlag von perlglänzenden Krystallen aus. Nachdem die Masse auf dem Wasserbade erwärmt worden, goss man dieselbe in kaltes Wasser. Das Hexanitrooxanilid schmilzt bei 300°. Wird es in conc. Schwefelsäure auf 200° erwärmt, so erfolgt Lösung und Zersetzung. Das dabei entstehende Trinitroanilin schmilzt bei 188°. Kocht man das Hexanitrooxanilid mit einer verdünnten Lösung von Kaliumbicarbonat, so erhält man rote Krystalle eines Kaliumsalzes, welche wieder in Wasser gelöst, mit Essigsäure in

grossem Ueberschusse versetzt und zum Sieden erhitzt wurden. Dabei entstand ein gelber Niederschlag, welcher aus Alkohol als faserige Masse krystallisirte und sich bei der Analyse als Trinitrophenyloxamid $C_8H_5N_5O_8$ erwies. Die Zersetzung des Hexanitrooxanilid verläuft in folgender Weise: $C_2O_2[NHC_6H_2(NO_2)_3]_2 + H_2O = C_2O_2 . NH_2 . NHC_6H_2(NO_2)_3 + C_6H_2(NO_2)_3OH$. Ein Theil des Trinitrophenyloxamides wird theilweise in Trinitranilin, Oxalsäure und Ammoniak zerlegt. Das Trinitrophenyloxamid hat stark saure Eigenschaften und bildet Salze mit Zink, Calcium, Baryum und Silber. Das Kalisalz hat die Formel: $C_8H_4N_5O_8K$. Schertel.

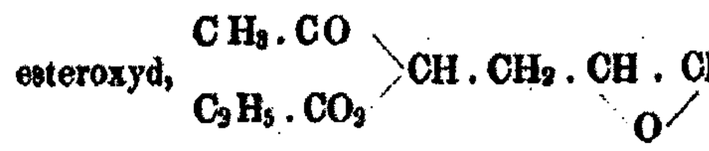
Ueber Nitroderivate des Dibromoxanilids von W. G. Mixter und C. P. Willcox (*Americ. Chem. Journ.* 9, 361—364). Dinitrodibromoxanilid wird durch gelindes Kochen von *p*-Dibromoxanilid mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 erhalten. Die Verbindung ist gelb, schmilzt zwischen 285—288° ist unlöslich in kochendem Alkohol und Benzol und löslich in kochendem Anilin. Durch Verseifen mit Kalilauge liefert es bei 107° schmelzendes Nitrobromanilin. Rauchende Salpetersäure verwandelt *p*-Dibromoxanilid beim Erwärmen unter theilweiser Zersetzung in Tetranitrodibromoxanilid, welches weisse Nadeln bildet, die bei 285—287° schmelzen. Aus der Mutterlauge fällt Wasser einen weissen Niederschlag, dem nach der Analyse die Formel $C_{12}H_6N_5BrO_8$ zukommt. Schertel.

Ueber die Derivate eines Hexylglycerins (des Butallylmethylcarbinoloxydhydrats) von J. Kablukow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1887 (1) 502—513). Um durch die Benennung zugleich auch die Struktur der Glycerine auszudrücken, macht Kablukow den Vorschlag dieselben als Hydrate der Glycide anzusehen und letztere als Oxyde der entsprechenden ungesättigten Alkohole zu bezeichnen. Das Glycerin $CH_2OH . CH . OH . CH . CH_2 . CH(OH)CH_2$ nennt er, also Butallylmethylcarbinoloxydhydrat, da es dem Oxyd $CH_2 . CH . CH_2 . CH_2 . CH(OH) . CH_3$ des Butallylmethyl-

O

carbinols, $CH_2 : CH . CH_2 . CH_2 . CH(OH) . CH_3$ entspricht. Zur Darstellung des genannten Hexylglycerins wurde, an Stelle der früheren langwierigen Methode (Markownikow und Kablukow, *diese Berichte* XIV, 1711), folgender Weg eingeschlagen. Nachdem metallisches Natrium in Alkohol gelöst worden war, wurde Acetessigester und Epichlorhydrin zugesetzt und das Ganze auf dem Wasserbade 14 Stunden lang erwärmt. Darauf wurde vom Chlornatrium abfiltrirt, der Alkohol, um Erwärmung möglichst zu vermeiden, im verdünnten Raume abdestillirt, Wasser zugesetzt und die hierbei sich ausscheidende untere Oelschicht, die aus dem erwarteten Allylacetessig-

esteroxyd, $\begin{matrix} CH_3 . CO \\ C_2H_5 . CO_2 \end{matrix} \rangle CH . CH_2 . CH . CH_2$, bestand, getrocknet und



ohne weitere Reinigung, durch Barytlösung zersetzt. Der oberen wässrigen Schicht entzog Aether gleichfalls das bezeichnete Oxyd. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der Barytüberschuss durch Kohlendioxyd entfernt, die Lösung bis zur Siropsconsistenz eingedampft und mit absolutem Alkohol extrahirt. Die nach dem Verjagen des letzteren erhaltene Menge des Ketons, des Hexylglycerins, $CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CH(OH) . CH_2(OH)$ war so gering, dass an eine Reduction desselben zu dem Butallylmethylcarbinoloxydhydrate nicht zu denken war. — Zur Darstellung des Hexylglycerinmonochlorhydrins wurde zuerst das Verfahren von Eltekow — Einwirken von Unterchlorigsäure auf das Butallylmethylcarbinol — benutzt (*diese Berichte* XVI, 395), doch da der grösste Theil des Carbinols hierbei ausser Reaction blieb, so wurde zu der Methode von Lauch gegriffen (*diese Berichte* XVIII, 2287). Danach wurden 10 g Butallylmethylcarbinol mit 200 ccm einer gesättigten Borsäure-Lösung und 50.6 ccm einer titrirten Lösung von Chlorkalk einen Tag lang im Dunkeln stehen gelassen, dann, nach dem Zugiessen von noch 135 ccm der letzteren, wieder stehen gelassen und mittelst Aether extrahirt. Aus letzterem wurden 5.5 g des Monochlorhydrins erhalten, das durch Destillation in verdünntem Raume gereinigt wurde. Unter gewöhnlichem Drucke zersetzt sich das einen farblosen Sirop bildende Glycerinmonochlorhydrin, $C_6H_{13}ClO_2$ vollständig in Chlorwasserstoff und Glycid, unter 10—12 mm siedet es bei 175° und unter 30 mm bei 155—158°; beim Stehen nimmt es bald eine dunkle Färbung an. Das Hexylglycerinmonochlorhydrinacetin, $C_6H_{11}Cl(OH)(OC_2H_3O)$ ist gleichfalls ein farbloser, aber beim Stehen bald dunkel werdender Sirop, der unter 50 mm bei 172—176° siedet. Es bildet sich bei allmählichem Zugiessen von Unterchlorigsäure-Lösung zum abgekühlten Essigsäurebutallylmethylcarbinolester und lässt sich mittelst Aether ausziehen. Wenn man zu dem Glycerinmonochlorhydrinacetin in kleinen Mengen die zweifach äquivalente Menge von gepulvertem Aetzkali zusetzt und dann erwärmt, so erhält man, nach mehrmaligem Fractioniren eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 178—181° übergeht und ein specifisches Gewicht von 1.0099 bei 21° zeigt. Dieselbe ist das Glycid des Hexylglycerins, also das Butallylmethylcarbinoloxyd, $C_6H_{11}O(OH)$. Von einer geringen Beimengung eines chlorhaltigen Productes konnte dasselbe jedoch nicht befreit werden. Das Glycil löste sich leicht in Alkohol und Wasser und reducirte ammoniakalische Silberlösung. Wie nach den Versuchen von Eltekow vorauszusehen war, blieb es selbst nach 44stündigem Erwärmen mit Wasser bei 115° unverändert. Eine Reihe von Versuchen zu dem

Glycide die Elemente des Chlorwasserstoffs zu addiren und zu dem Glycerinmonochlorhydrin überzugehen gaben keine bestimmten Resultate.

Allylaceton verbindet sich mit Unterchlorigsäure und bildet das Glycerinmonochlorhydrinketon $C_6H_{19}Cl(OH)O$, das unter 20 mm Druck bei 113—115° überdestillirt. Um nun aus dieser Verbindung das Glycerinketon, $C_6H_{11}(OH)_2O$, zu erhalten, wurde dieselbe mit Baryumoxyd zuerst einen Tag lang und dann, nach dem Sättigen mit Kohlensäure mehrere Wochen hindurch auf einem Sandbade fast bis zur Siedetemperatur erwärmt. Darauf wurde filtrirt, eingedampft, der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst und, nach Verjagen des letzteren, unter vermindertem Drucke destillirt. Die Zusammensetzung des unter 80 mm bei 162—167° destillirenden Oeles entsprach der Formel des Anhydrids des erwarteten Ketons, d. h. dem Allylacetonoxyd $C_6H_{10}O_2$.

Jawein.

Das Butallylmethylpinakon von J. Kablukow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1887 [1] 513—516). Bei der Darstellung des Butallylmethylcarbinols aus dem Allylaceton entstehen immer Nebenproducte, die zwischen 140° und 280° sieden. Aus diesen letzteren lässt sich nun das Butallylmethylpinakon isoliren, dessen Bildung ganz analog der des Pinakons neben dem Isopropylalkohol bei der Reduction von Aceton ist. Das Butallylmethylpinakon

$$\begin{matrix} C_3H_5 . CH_2 \\ CH_3 \end{matrix} > C(OH) . C(OH) < \begin{matrix} CH_2 . C_3H_5 \\ CH_3 \end{matrix}$$

ist eine dicke, farblose, beim Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit, die unter 74 mm Druck bei 180—182° siedet; bei 760 mm ist die Siedetemperatur 264.5—266.5°, doch beginnt hierbei schon die Zersetzung. Das specifische Gewicht ist 0.9632 bei 0° und 0.9452 bei 24°. Bei vorsichtigem Zutröpfeln von Brom, unter Abkühlung zu einer Lösung des Butallylmethylpinakons in Schwefelkohlenstoff werden 4 Atome Brom addirt. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhält man wieder das Allylaceton.

Jawein.

Ueber die Einwirkung von Methyljodid und Zink auf das Aethylpropylketon von E. Sokolow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1887 [1] 587—595). Ein Gemisch von 85 g Aethylpropylketon und 300 g Methyljodid wurde in einem mit fein gekörntem Zink gefüllten Kolben zuerst 11 Tage in Wasser von Zimmertemperatur stehen gelassen und dann 3 Tage hindurch auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Zersetzen durch Wasser und Auflösen des Zinkoxyds in schwacher Schwefelsäure wurde aus dem Reactionsproduct das Methyläthylpropylcarbinol $C_7H_{16}O$ herausfractionirt. Dieser Alkohol, eine leicht bewegliche Flüssigkeit von Camphergeruch, siedete

bei 140.3° und zeigte ein specifisches Gewicht von 0.8233 bei 20°. Beim Erwärmen im Rohre mit Essigsäureanhydrid auf 140° gab er den Essigester des Methyläthylpropylcarbinols, $C_9H_{18}O_2$, vom Siedepunkt 158—159°. Das Chromsäuregemisch oxydirte den Alkohol zu Propion- und Essigsäure; ausserdem bildete sich etwas Kohlensäure und vielleicht Aethylpropylketon. Beim Fractioniren des Reactionsproductes wurde ausser dem Methyläthylpropylcarbinol, aus dem Antheile 93—110°, ein Kohlenwasserstoff isolirt, der nach dem Destilliren über Natrium eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von der Zusammensetzung C_7H_{14}, dem Siedepunkte 97.4° und dem specifischen Gewicht 0.71812 bei 20° darstellte. Mit Brom verband sich der Kohlenwasserstoff zu dem flüssigen Bromid $C_7H_{14}Br_2$ und mit Jod in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Bromquecksilber zu dem Jodid $C_7H_{14}J_2$. Bei der Oxydation von 3 g des Kohlenwasserstoffs mit 20 g $K_2Cr_2O_7$, 30 g H_2SO_4 und 120 g H_2O wurden Propion- und Essigsäure erhalten. Diese beiden Säuren bildeten sich auch als zur Oxydation nur die Hälfte der bezeichneten Menge des Chromsäuregemisches gewonnen wurde; die Bildung eines Ketons liess sich nicht nachweisen. Es bleibt daher die Structur dieses Kohlenwasserstoffes unentschieden.

Jawein.

Ueber die Einwirkung von Aethyljodid und Zink auf das Aethylpropylketon von E. Sokolow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1887 [1] 595—598). Die in der Ueberschrift genannte Einwirkung wurde ebenso wie die des Methyljodids und Zinks auf dasselbe Keton ausgeführt (s. vorhergeh. Ref.). Das erhaltene Diäthylpropylcarbinol, $C_6H_{18}O$, siedete bei 160.5°, hatte ein specifisches Gewicht von 0.83794 bei 20° und gab einen Essigester, $C_{10}H_{20}O_2$, vom Siedepunkt 176—178°. Die Oxydationsproducte des Alkohols waren Butter-, Propion- und Essigsäure. Der zugleich mit dem Alkohol entstandene Kohlenwasserstoff C_8H_{16} siedete bei 118.5° bei 761.6 mm Druck, zeigte das specifische Gewicht 0.73645 bei 20°, bildete ein Bromid $C_8H_{16}Br_2$ und gab dieselben Oxydationsproducte wie das Diäthylpropylcarbinol.

Jawein.

Untersuchung der aus dem Methyldipropyl- und Aethyldipropylcarbinol entstehenden Kohlenwasserstoffe C_8H_{16} und C_9H_{18} von E. Sokolow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1887 [1] 599—601). Der bei der Darstellung des Methyldipropylcarbinols aus Jodmethyl, Zink und Butyron entstehende Kohlenwasserstoff, C_8H_{16}, ist eine leicht bewegliche stark lichtbrechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0.73138 bei 20° und dem Siedepunkt 120.4°. Er bildet ein Bromid $C_8H_{16}Br_2$ und giebt bei der Oxydation Propion- und Essigsäure. Der Structur desselben muss daher die Formel $C_3H_7)(CH_3)C:CH(C_2H_5)$ entsprechen. Der dieselben Eigenschaften

zeigende Kohlenwasserstoff, C_9H_{18}, entsteht bei der Einwirkung von alkoholischer Aetzkalilösung auf das Jodid des Aethyldipropylcarbinols; sein Siedepunkt ist 138° bei 758.2 mm und sein specifisches Gewicht 0.74333 bei 20°. Jawein.

Ueber die Einwirkung von Aethyljodid und Zink auf den Malonsäureäthylester von S. Shukowski (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1887 (1), 601—604). 20 g Malonsäureäthylester und 100 g Aethyljodid wurden in einem mit fein gekörntem Zink gefüllten Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt, wobei etwa 4.5 L eines durch Brom nicht absorbirbaren Gases entwichen. Nach dem Zersetzen des fest gewordenen Reactionsproductes durch Wasser gelang es durch Fractioniren den Diäthylmalonsäureäthylester $C(C_2H_5)_2(CO_2C_2H_5)_2$ auszuscheiden, der bei 220° überging und ein spec. Gew. von 0.9901 bei 15° und 1.0041 bei 0° aufwies. Dass in der That dieser Ester vorlag, wurde durch Zersetzen desselben mittelst alkoholischer Aetzkalilösung und weitere Untersuchung der hierbei entstehenden Diäthylmalonsäure bewiesen. Durch Sättigen mit Calciumcarbonat wurde das saure Salz $C_{14}H_{22}O_8Ca$, dann die sauren Salze der Alkalien und endlich das Silbersalz $C_7H_{10}O_4Ag_2$ darstellt. Beim Erwärmen auf 170—180° zerfiel die Diäthylmalonsäure in Diäthylessigsäure und Kohlendioxyd. Jawein.

Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf das Erythrendioxyd von S. Przybytek (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1887 (1), 551). Beim Einwirken von Hydroxylamin auf das Erythrendioxyd $C_4H_6O_2$ entsteht eine neutrale Stickstoffverbindung, die sich sehr leicht in Wasser löst. Durch Alkohol fällt dieselbe aus der wässrigen und durch Aether aus der alkoholischen Lösung aus, und zwar als ein beim Erstarren Krystalle bildendes Oel. Mit Säuren entstehen krystallinische Salze. Beim Kochen mit Salzsäure giebt die Verbindung Chlorwasserstoffhydroxylamin und Erythrit. Die Untersuchung wird fortgesetzt (s. a. *diese Berichte* XX, 3234—3239). Jawein.

Destillation unter vermindertem Druck und Erwärmung unter Stossen siedender Flüssigkeiten von W. Markownikow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1887 (1), 520—522). Ein ruhiges Destilliren unter vermindertem Drucke lässt sich zuweilen durch Versilbern der inneren Fläche des Destillirgefässes erreichen; doch die Silberschicht fällt leicht ab. Viel einfacher gelangt man zum Ziele, wenn man mehrere Kapillarröhrchen in die zu destillirende Flüssigkeit wirft. Man macht sich hierzu 3 mm bis 1 cm lange Kapillarröhrchen, die an einem Ende zugeschmolzen sein müssen. Eine genügende Anzahl solcher Röhrchen bewirkt, selbst unter vermindertem Drucke, vollkommen ruhiges Sieden von Flüssigkeiten, die sonst kaum überzudestilliren sind. Jawein.

Ueber das Methysticin von D. Dawydow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1887 (1), 522—523). Verfasser macht eine vorläufige Mittheilung über mehrere von ihm dargestellte Derivate des Methysticins oder Kawaïns aus dem Macropiper methysticum. Jawein.

Beiträge zur Kenntniss der Constitution des Nitroäthans von Gustav Götting (*Ann.* 248, 104—131). V. Meyer hat gegen die Ansicht Geuther's, das Nitroäthan sei als Acetamidoxyd, $CH_3.CO.N\begin{matrix}H_2\\O\end{matrix}$ aufzufassen, eine Anzahl von Bedenken vorgebracht (vergl. *diese Berichte* VIII, 30). Verfasser versucht zunächst, diese Bedenken zu widerlegen (vergl. 107—114) und nimmt alsdann, um Geuther's Ansicht zu beweisen, die bereits von Werner (*Jenaische Zeitschr.* [2] 3, 2. Supl. 80) versuchte Synthese kohlenstoffreicherer Verbindungen wieder auf, indem er Halogenalkyle auf Natriumnitroäthan einwirken lässt; dabei sollte entweder $CH_3.CH(R)NO_2$ oder $CH_3.CO.NH\begin{matrix}R\\O\end{matrix}$ entstehen. Die Versuche ergaben dagegen folgendes Resultat: Lässt man auf eine Lösung von Natrium in Alkohol die dem Natrium äquivalenten Mengen Jodäthyl und Nitroäthan bei 100° einwirken, so entsteht ein nach der Rectification bei 166—170° siedendes Oel, welches die Formel C_5H_8NO und nicht $C_4H_9NO_2$ besitzt, also keinesfalls durch einfache Auswechselung von Natrium gegen Aethyl entstanden ist. Die nämliche Verbindung wird in weit besserer Ausbeute durch 1stündige Digestion bei 100° unter Anwendung von je 2 Mol. Natriumnitroäthan und Jodäthyl auf 1 Mol. Nitroäthan (d. h. aus 10 g Nitroäthan, 14 g Jodäthyl und einer Lösung von 2 g Natrium in 20 g Alkohol) erhalten. Der neue Körper ist eine gelbe, allmählich sich röthende Flüssigkeit, riecht eigenthümlich ätherisch, hat die Dichte 1.0102 bei 15°, ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und zerfällt oberhalb ihres Siedepunktes in ein schwarzes Harz und eine nach Pyridin ($C_5H_7NO = C_5H_5N + H_2O$;?) riechende Base. Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Natriumnitroäthan treten ferner Jodnatrium, Jodammonium und Natriumnitrit (ausser Harz und geringen Mengen eines braunen Farbstoffes) auf; die Umsetzung wird also wahrscheinlich nach der Gleichung $9\,C_2H_5NO_2 + 6\,C_2H_5J + 6\,C_2H_5ONa = 6\,C_5H_7NO + 6\,C_2H_5OH + 9\,H_2O + 6\,NaJ + 3\,NH_2OH$ verlaufen sein. — Andere organische Jodide wirken auf Natriumnitroäthan in analoger Weise wie Jodäthyl ein, und zwar ebenfalls am besten, wenn auf 2 Mol. Natriumnitroäthan und 1 Mol. Nitroäthan 2 Mol. Alkyljodid angewandt werden. Es ist dabei zweckmässig, nicht über 10—15 g Nitroäthan auf einmal anzuwenden

und im geschlossenen Rohr so lange zu erhitzen, bis der zähflüssige Brei in eine klare, gelbe bis rothbraune Lösung übergegangen ist: das durch Eingiessen des Productes in Wasser erhaltene Oel wird abgehoben resp. mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit salzsäurehaltigem Wasser und dann (zur Entfernung des Alkohols) mit concentrirter Chlorcalciumlösung durchgeschüttelt, getrocknet, darnach der Aether verjagt und der Rückstand rectificirt. Auf diese Weise wurden dargestellt 1. mit Methyljodid der Körper C_4H_5NO, eine rothgelbe, bei 150—160° destillirende Flüssigkeit; 2. mit Propyljodid die Verbindung C_6H_9NO, ein hellgelbes Fluidum vom Sdp. 173 bis 178° und der Dichte 0.9750 bei 15°; 3. mit Isobutyljodid, ein bei 182—185° siedender, rothgelber, flüssiger Körper $C_7H_{11}NO$. — Unter der Annahme, dass die bei allen diesen Versuchen beobachteten Nebenproducte, Salpetrigsäure und Ammoniak, von intermediär entstandenem Hydroxylamin stammen, erklärt Geuther die Entstehung der vorangehenden Körper durch folgende Bildungsgleichungen:

$$\text{I.}\quad 2CH_3.CO.N\begin{matrix}HNa\\ \diagdown O\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2.C{:}N{:}ONa\\ CH_2.C{:}N{:}ONa\end{matrix} + 2H_2O$$

$$\text{II.}\quad CH_3.CO.N\begin{matrix}H_2\\ \diagdown O\end{matrix} + \begin{matrix}CH_2.C{:}N.ONa\\ CH_2.C{:}N.ONa\end{matrix}$$

$$= CH_2{:}C\begin{matrix}CH.C{:}NONa\\ CH.C{:}NONa\end{matrix} + NH_3O + H_2O$$

$$\text{III.}\quad C_6H_4N_2O_2Na_2 + 2RJ = 2NaJ + C_6H_4N_2O_2R_2.$$

Gabriel.

Ueber eine Butylenbase und über die Eigenschaften einer Klasse von Diaminen von Albert Colson (*Compt. rend.* 105, 1014—1016). 10 g *i*-Butylenbromid (Sdp. 147—149°) werden mit 40 ccm Anilin 10 Minuten lang gekocht, das überschüssige Anilin durch Destillation in vacuo und das entstandene Anilinbromhydrat durch Waschen mit Wasser entfernt, wobei Diphenylbutylendiamin als zähflüssige Masse hinterbleibt. Das Bromhydrat des letzteren, $C_4H_8(NHC_6H_5)_2.2HBr$, beginnt unter Zerfall zu schmelzen bei 122° und wird durch Wasser theilweise zerlegt; die freie Base ist ein farbloses, bitter und brennend schmeckendes Oel, das Chlorhydrat bildet Krystallwarzen vom Schmp. 98°, das Acetat scheint nicht krystallisirbar zu sein, und die Nitrosoverbindung schmilzt bei 90°. — Nach dem Verfasser unterscheiden sich die secundären aromatischen Alkylenbasen von den primären Aminen, wie Anilin etc., dadurch, dass erstere Phtaleïn nicht röthen, dagegen Methylorange entfärben.

Gabriel.

Die Krystalle des Cinchonamins gehören nach C. Friedel (*Compt. rend.* **105**, 985—987) dem orthorhombischen System an; scheinbar stellen sie hexagonale, durch ein Rhomboëder abgestumpfte Prismen dar. Gabriel.

Ueber einen blaugefärbten Morphinabkömmling von P. Chastaing und E. Barillot (*Compt. rend.* **105**, 1012—1014). Die früher (*diese Berichte* XXI, Ref. 12) beschriebene Verbindung $C_{26}H_{22}N_2O_4$, welche Verfasser Morphinblau nennen, ist wasserfrei, wenn man sie bei 120—125° getrocknet hat, hält dagegen bei 100° noch 1 Mol. Wasser zurück. Die Substanz stellt etwas schiefe vierseitige Prismen dar, welche im durchfallenden Lichte roth, im auffallenden blau erscheinen, optisch inactiv sind, bei sehr hoher Temperatur schmelzen und nicht von Wasser, wenig von Alkohol, sehr leicht von Chloroform und Aether gelöst werden; letzteren beiden Lösungsmitteln wird der Farbstoff durch alkalische Flüssigkeiten entzogen, wobei sie sich blau färben. — Codeïn liefert analog dem Morphin mit Oxal-, Malon- und Bernsteinsäure Verbindungen, welche durch Oxydation ebenfalls einen Blaufarbstoff geben. Gabriel.

Ueber ein Alkaloïd aus der Wolfsfrucht von Domingos Freire (*Compt. rend.* **105**, 1075—1076.) Die Wolfsfrucht (fruit-de-loup), welche von einer Solanacee (S. grandiflora var. pulverulentum) stammt, im Inneren von Brasilien vorkommt und ihren Namen angeblich davon hat, dass die Schafe, welche sie fressen, zu Grunde gehen, besitzt die Gestalt einer sehr grossen, grünen (innen weissen) Birne. Verfasser hat die zerriebenen Früchte (1 kg) mit Kalk und Wasser eingetrocknet, dann mit absolutem Alkohol (2 L) erschöpft; und den Auszug auf die Hälfte eingeengt, wobei sich ein Harz abschied, die filtrirte Lösung erstarrte nach weiterem Eindampfen zu einer Masse; letztere wurde mit Salzsäure behandelt, die saure Lösung mit Thierkohle entfärbt und mit Ammoniak gefällt; die Fällung bildet nach dem Trocknen ein farbloses, sehr bitter schmeckendes, nicht in Wasser dagegen in Alkohol und Säuren lösliches Pulver, welches Verfasser Grandiflorin nennt; als Moleculargewicht der Verbindung wurde durch das Platinsalz die Zahl 236.4 gefunden. Gabriel.

Ueber die chemische Zusammensetzung eines Cognacs aus der Charente-Inférieure von Ed. Charles Morin (*Compt. rend.* **105**, 1019—1022). Die in folgender Tabelle angegebenen Zahlen beziehen sich auf 100 L Cognac; zum Vergleiche sind in Klammern die Mengen der aus 100 kg Zucker durch elliptische Hefe entstehenden Vergährungsproducte (*diese Berichte* XX, 320, Ref.) beigefügt:

Aldehyd	Spuren	[Spuren]
Aethylalkohol	50 837 g	[50 837]
n-Propylalkohol	27.17	[2]

i-Butylalkohol	6.52	[1.5]
i-Amylalkohol	190.21	[51]
Furfurol } Basen }	2.19	[0]
Aromatisches Weinöl	7.61	[2]
Essigsäure und Buttersäure	Spuren	[»]
i-Butylenglycol	2.19	[»]
Glycerin	4.38	[»]

Die Entstehung beträchtlicher Mengen *n*-Butylalkohol und Buttersäure, welche Morin und Claudon früher (l. c. 25. April 1887) in einem Cognac beoachteten, schreiben sie einem anderen Organismus als der elliptischen Hefe, etwa dem Bacillus butylicus, zu. Gabriel.

Ueber die Bildung von Pepton durch chemische Reaction von A. Clermont (*Compt. rend.* 105, 1022—1023). 1) 20 g kleingehacktes Fleisch werden mit 30 g Wasser und 0.5 g Schwefelsäure im geschlossenen Rohr 6 Stunden lang auf 180° erhitzt, die schwach braune Flüssigkeit filtrirt, eingedampft, der dabei verbliebene Rückstand mit Wasser gelöst und filtrirt. Diese Lösung giebt nicht mit Salz-, Salpeter- oder Essigsäure, wohl aber mit Alkohol, Tannin, Quecksilber- oder Platinchlorid eine reichliche Fällung. Die Ausbeute an Pepton betrug ca. 4 g. 2) Wenn man die zuvor beschriebene Digestion ohne Zusatz von Schwefelsäure vornimmt, so wird eine schwach getrübte, langsam filtrirende Flüssigkeit erhalten, welche mit Salpetersäure eine starke Fällung giebt und kein Pepton sondern nur Syntonin enthält. Letzteres geht übrigens in Pepton über unter dem Einfluss von Pepton bei 35° in angesäuertem Wasser, welches die Acidität des Magensaftes besitzt. Gabriel.

Physiologische Chemie.

Experimentaluntersuchungen über die Wirkung der Leber auf Strychnin von Chouppe und Pinet (*Compt. rend.* 105, 1023—1025). Die Verfasser leugnen, dass gerade die Leber eine eigenartige Wirkung auf Strychnin besitze: es wird vielmehr ganz allgemein, wenn das Strychnin ein Capillargeflecht wie die Leber, Muskel etc. zu durchdringen hat, die Absorption verlangsamt, und die Vergiftungserscheinungen sind weniger heftig, als wenn die gesammte Giftmenge schnell in den Blutkreislauf eintritt. Gabriel.

Die Methangährung der Essigsäure von F. Hoppe-Seyler (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* XI, 561—568). Verfasser beschreibt einen Versuch, welcher die Zersetzung des essigsauren Kalks durch Flussschlamm demonstrirt. 10.807 g essigsaures Calcium in 500 ccm Wasser gelöst wurden durch 50 ccm in Wasser zertheilten Flussschlamms innerhalb einer etwa ein Jahr betragenden Zeit vollständig unter Bildung von Sumpfgas und Kohlensäure zersetzt. Wasserstoff wurde nicht gebildet. An Stelle des Acetats fand sich am Schluss des Versuchs Carbonat. Durch eine vergleichende Untersuchung des zum Experiment verwendeten Schlammes und der nach Beendigung der Gährung resultirenden Flüssigkeit constatirte der Verfasser, dass die eingebrachte und wiedergefundene Quantität der in Betracht kommenden organischen Stoffe so wenig von einander verschieden sind, dass man eine stattgehabte Vermehrung der Spaltpilze nicht hieraus mit Sicherheit erschliessen kann. Jedenfalls steht eine solche Vermehrung, falls sie überhaupt stattgefunden hat, in keinem Verhältniss zu dem bedeutenden Umsatz von Acetat in Carbonat. — Milchsaurer Kalk wird durch Schlamm in Acetat unter Austritt von Kohlensäure und Wasserstoff zersetzt, nach einem gewissen Zeitraum entwickelt sich kein Wasserstoff mehr, sondern allein CO_2 und CH_4 im Verhältniss der Volumina 1 : 2; zu dieser Zeit erfolgt nur noch die Vergährung des im Anfang gebildeten essigsauren Salzes. — Verfasser weist ferner auf die mannichfaltigen Bedingungen hin, unter denen die intermediäre Bildung von Essigsäure und deren nachträgliche Sumpfgasgährung erfolgt. Die Essigsäure entsteht durch Fäulnissprocesse aus vielen Kohlehydraten, Apfelsäure, Glycerin (nach vorausgegangener Umwandlung in Milchsäure), Weinsäure, Citronensäure. Durch solche Processe kann auch im Darm der Menschen und Thiere Methan gebildet werden. — Aus mehreren Beobachtungen schliesst der Verfasser, dass Spaltpilze Kieselsäure aufzuschliessen vermögen, und hiedurch die Lebensvorgänge anderer Organismen unterstützen oder ermöglichen.

Kossel.

Ueber activen Sauerstoff im thierischen Organismus von Gad und Wurster (*Arch. f. Anat. u. Phys., Phys. Abth.* 1887, 337—345) vergl. *diese Berichte* XIX, 3195 und 3206, XX, 256.

1) **Ueber die Bildung von Serumalbumin im Darmkanal** von H. Kronecker und N. Popoff (*Arch. f. Anat. u. Phys., Phys. Abth.* 1878, 345—347). 2) **Ueber synthetische Wirkung lebender Zellen** von J. Brinck und H. Kronecker (ebendas. 347—349). 1) Durch frühere Untersuchungen, die v. Ott unter Kronecker's Leitung anstellte, wurde dargethan, dass Magenpeptone durch das Verweilen im Darm und im Magen eine Veränderung erleiden, die in ihrem Verhalten gegenüber dem Froschherzen Ausdruck findet. Während das

unveränderte Pepton keine ernährende Wirkung auf das Froschherz ausübt, macht dasselbe nach dem Verweilen in diesen Organen das Herz leistungsfähig. Die Verfasser beziehen diese Veränderung auf eine Umwandlung des Peptons in Serumalbumin. Pankreaspeptone zeigen diese Eigenschaften nicht. 2) Auch das ausgeschnittene lebende Froschherz selbst ist im Stande, Peptonlösungen nach oft wiederholter Durchspülung in dem genannten Sinne wirksam zu machen. Ferner tritt eine Wirksamkeit der Peptonlösung im Beginn der Fäulniss ein. In der faulenden Peptonlösung fanden sich ausser Schimmelpilzen zwei Arten Bacterien, deren eine, Bacillus virescenz, Nährgelatine verflüssigt und die Nährlösung intensiv grün färbt, während der zweite, Bacillus restituens, Peptonlösung in Serumalbumin umzuwandeln vermag. Kossel.

Ueber Acetonurie bei Kindern von A. Baginsky (*Arch. f. Anat. u. Phys., Phys. Abth.* 1887, 349—350). Verfasser bestätigt die Resultate, zu welchen v. Jacksch bei der Untersuchung der Acetonurie gelangt ist (vergl. *diese Berichte* XVIII, 194), soweit dieselben das kindliche Alter betreffen. Die normaler Weise vorhandene Acetonausscheidung nimmt bei fieberhaften Krankheiten entsprechend der Fieberhöhe zu. Eiweissgehalt der Nahrung begünstigt bei Thieren die Acetonurie, durch andauernde Fütterung mit Kohlehydraten kann sie zum Verschwinden gebracht werden. Bei eklamptischen Anfällen der Kinder ist die Acetonmenge im Harn bedeutend gesteigert, trotzdem darf das Aceton nicht als Ursache der eklamptischen Anfälle betrachtet werden. Kossel.

1) **Die Einwirkung oxydirender Agentien auf Hühnereiweiss** von C. Wurster. 2) **Das Verhalten des salpetrigsauren Natrons zum Hühnereiweiss und zum Farbstoff des Blutes** von Demselben (*Arch. f. Anat. u. Phys., Phys. Abth.* 1887, 354—357). 1) Vergl. *diese Berichte* XX, 264. 2) Verfasser untersucht die Einwirkung des Wassersuperoxyds, der Milchsäure und salpetrigen Säure auf Eiweiss und Blutfarbstoff. Bei diesen Processen entstehen Färbungen, welche nach Ansicht des Verfassers mit den Farben der menschlichen Haare in Beziehung zu bringen sind. Kossel.

Zur Liebermann'schen Eiweissreaction von C. le Nobel (*Centralbl. f. d. medic. Wissensch.* 1887, 625). Völlig reines Pepton giebt die Liebermann'sche Eiweissreaction nicht (vergl. *diese Berichte* XX, 794). Kossel.

Ueber eine Verbindung von Hämatin mit Stickoxyd von Georges Linossier (*Bull. soc. chim.* XLVII, 758—760). Eine Lösung von Hämatin in ammoniakalischem Alkohol absorbirt Stickoxydgas begierig. Die Lösung wird leuchtend roth ohne Dichroisums,

ihr Spectrum zeigt analog dem Oxyhämoglobin zwei breite Bänder zwischen D und E. Schwefelammon und Eisenoxydulsalze sind ohne Wirkung auf die Lösung. Der Sauerstoff der Luft wirkt darauf ein; in Lösung bleibt Oxyhämatin, das Stickoxyd geht in Ammoniumnitrit über.

Schertel.

Bestimmungen des Hämoglobins in der Chlorose mit dem Fleischl'schen Hämometer von O. Barbacci (*Centralbl. f. d. medic. Wissensch.* 1887, 641—643). Der für die Chlorose characteristische Hämoglobingehalt des Blutes beträgt mit dem Fleischl'schen Apparat gemessen ungefähr 44 pCt. Nach Gebrauch von Eisen tritt eine Steigerung ein, welche den normalen Gehalt des Blutes an Blutfarbstoff nicht erreicht. Bei Phtisikern fand Verfasser nur eine geringe Herabsetzung der Hämoglobinmenge des Blutes.

Kossel.

Ueber die Ausnützung des Fischfleisches im Darmkanale im Vergleich mit der des Rindfleisches von W. O. Atwater (*Zeitschr. f. Biol.* XXIV, 16—28). Das Fleisch des Schellfisches wird sowohl im Darmkanal des Hundes, wie in dem des Menschen ebenso gut ausgenützt, wie eine entsprechende Menge Rindfleisch. In gleichen Mengen (auf Trockensubstanz berechnet) gereicht, besitzt es denselben Nährwerth wie Rindfleisch, ist also im grossen Maassstabe zur Ernährung des Volkes zu verwerthen. Da es fettärmer ist als Rindfleisch, so muss, um eine gute Nahrung zu erzielen, dem Fleisch der Fische eine grössere Quantität Stärkemehl beigegeben werden als dem des Rindes.

Kossel.

Beobachtungen über die Absorption des Lichtes durch Oxyhämoglobin von F. Krüger (*Zeitschr. f. Biol.* XXIV, 47—66). Aus den Untersuchungen über die Lichtabsorption des Oxyhämoglobins, welche mit Hülfe des Hüfner'schen Apparates zwischen den Linien D und E ausgeführt wurden, ergiebt sich, dass das »Absorptionsverhältniss« beim Umkrystallisiren des Blutfarbstoffs zunimmt. Dasselbe betrug z. B. beim Oxyhämoglobin des Hundes in der ersten Krystallisation: 0.1337, in der zweiten: 0.1417, in der dritten: 0.1435, in der vierten: 0.1498. Diese Veränderungen sind bedeutend genug, um unter Umständen bei quantitativen Blutanalysen eine unmögliche Zusammensetzung der Blutkörperchen zu ergeben. Die Anwendung des Ammoniaks in der von Schmidt vorgeschlagenen Weise zur Darstellung der Blutfarbstoffkrystalle übt einen noch nicht näher definirten Einfluss auf diese Verhältnisse aus. Das Absorptionsverhältniss in der ersten Krystallisation kommt der Wahrheit am nächsten und ist daher bei quantitativen Bestimmungen zu Grunde zu legen.

Kossel.

Beiträge zur Kenntniss des Glycogens von A. Cramer (*Zeitschr. f. Biol.* XXIV, 67—104). Die Untersuchungen wurden mit Hülfe der von R. Külz zur Bestimmung des Glycogens vorgeschlagenen Modification ausgeführt. R. Külz extrahirt die Organe mit Kalilauge und fällt das Glycogen nach dem Brücke'schen Verfahren (vergl. *diese Berichte* XIX, R. 625). Der Verfasser bestätigt die Genauigkeit dieser Bestimmungsmethode. Fernerhin ergiebt sich, dass frisch getödtete Thiere und todtgeborene oder während der Geburt gestorbene menschliche Früchte sich so halbiren lassen, dass beide Hälften gleichviel Glycogen enthalten. Der Verfasser führte ferner Glycogenbestimmungen in der Leber aus um festzustellen, ob dieser Bestandtheil durch das ganze Organ gleichmässig vertheilt sei; die Differenzen erweisen sich in den verschiedenen untersuchten Theilen als so geringe, dass es statthaft erscheint, bei der quantitativen Untersuchung des Leberglycogens nur ein Stück derselben zu verarbeiten und aus dem Glycogengehalt desselben den der ganzen Leber zu berechnen. Symmetrische Muskeln enthalten gleichviel Glycogen, hingegen kann der Glycogengehalt verschiedener Muskelgruppen verschieden sein, wie dies bereits von O. Nasse angegeben ist. Der Glycogengehalt der Muskeln wird durch vierstündiges Verweilen bei einer Temperatur von 40° beträchtlich herabgesetzt, demnach ist es rathsam die Glycogenbestimmung in den Muskeln (ebenso wie in der Leber) gleich nach dem Tode auszuführen, oder falls dies nicht möglich ist, die Organe auf Eis oder im gefrorenen Zustand aufzubewahren. Verfasser weist das Glycogen nach in der Lunge, in den Nieren, im Herzen; aus der Milz, der Thymusdrüse, dem Pankreas gewann der Verfasser nur Spuren, grössere Menge aus dem Darmtractus und verschiedenen Theilen des Geschlechtsapparates. Das Gehirn des Neugeborenen enthält ebenfalls Glycogen, in gleicher Weise Knorpel und Haut. Verfasser gewann das Glycogen auch aus Eiter. Bezüglich der in diesen Organen gefundenen Mengen muss auf das Original verwiesen werden. Es ist bemerkenswerth, dass der procentische Glycogengehalt des Herzmuskels weit geringer ist, als der der Körpermusculatur, und dass verschiedene Stücke desselben Herzens einen verschiedenen Gehalt an Glycogen zeigen. Durch vergleichende Bestimmungen wurde dargethan, dass die Bestimmung des Glycogens auf optischem Wege nach E. Külz (vergl. *diese Berichte* XIV, 374) befriedigende Resultate giebt. Kossel.

Nachträge zu den Untersuchungen über die Gährung der Cellulose von H. Tappeiner (*Zeitschr. f. Biologie* XXIV, 105—119). (Vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 262; XVI, 1734; XV, 999). Aus den quantitativen Versuchen ergiebt sich, dass der in den gasförmigen Gährungsproducte enthaltene Kohlenstoff (auch nach Hinzunahme der

etwa aus Cellulose gebildeten flüchtigen Säuren) nicht genügt, um den Kohlenstoff der vergohrenen Cellulose zu decken. Die Vergährung der Cellulose (Bruns'sche Watte) wurde in einigen Versuchen bei Gegenwart von Fleischextract, in anderen bei Gegenwart von Asparagin vorgenommen; zur Erregung der Gährung diente Panseninhalt. Fleischextract für sich ging nach Panseninfection eine Gährung ein, welche zur Bildung von flüchtigen Fettsäuren und zur Entwickelung geringer Mengen von Kohlensäure, Wasserstoff, zuweilen auch Sumpfgas führte. Dieser Process war indess am dritten Tage abgelaufen, die Cellulosegährung begann erst am sechsten Tage und dauerte drei Wochen an. — Asparaginlösung von einem Gehalt unter 0.5 pCt. wird für sich durch Panseninfection nicht in Gährung versetzt, wohl aber tritt eine beträchtliche Zersetzung des Asparagins ein, wenn in derselben Lösung Cellulosegährung stattfindet. Concentrirtere Lösungen von Asparagin gerathen einige Tage nach der Infection in lebhafte Gährung unter Bildung von Kohlensäure, flüchtigen Fettsäuren und Bernsteinsäure. Setzt man zu solchen concentrirteren Asparaginlösungen Baumwolle, so wird dieselbe durch das vergährende Asparagin vor der Zersetzung bewahrt. Obgleich sich durch die Versuche des Verfassers nachweisen liess, dass die Baumwolle unzersetzt blieb, war dennoch ein Einfluss derselben auf die Gährung zu erkennen, indem dieselbe bei Gegenwart der Cellulose rascher und intensiver ablief. Einen ähnlichen Einfluss übt die Baumwolle auf die Gährung des weinsauren Ammoniaks aus. Kossel.

Ueber die Ausnützung der Thymus, der Lunge und der Leber im Darmkanale des Hundes von E. Bergeat (*Zeitschr. f. Biologie* XXIV, 120—140). Aus den Versuchen des Verfassers ergiebt sich, dass Leber und Thymus (ebenso wie Eier und Milch) dem Fleische in Beziehung auf die Ausnützung im Darmkanale gleichstehende Nahrungsmittel sind, dass die Lunge dem Fleisch nahekommt, während das Gehirn, wie frühere Untersuchungen gezeigt haben, weit hinter den genannten zurücktritt. Kossel.

Ueber Gesundheitsschädlichkeit mehrerer hygienisch und technisch wichtiger Gase und Dämpfe von M. v. Pettenkofer (*Sitzungsber. d. k. bayr. Akad. d. Wissensch., math.-physik. Kl.* 1887, 179—194). Die vom Verfasser mitgetheilten Untersuchungen wurden von K. B. Lehmann zum Theil unter Mitwirkung von Nakahama und Mori angestellt. Dieselbe bedienten sich des kleinen Pettenkofer'schen Respirationsapparats. Um die in den Apparat eintretende Luft mit den zu untersuchenden Gasen zu beladen, wurde dieselbe durch grosse Flaschen gepresst, welche mit einer wässerigen Lösung der betreffenden Gase gefüllt waren. Während der Dauer der Versuche wurden von Zeit zu Zeit Untersuchungen der durch den Apparat

geleiteten Luft ausgeführt, welche eine genügende Constanz des Gasgehaltes ergaben. Die Untersuchungen führten zu Resultaten, welche von den üblichen Anschauungen beträchtlich abweichen. Chlorwasserstoff erzeugt in einer Verdünnung von 0.1—0.14 (Volum-) Promille bei Thieren Vergiftungserscheinungen, 1.5—2.0 Promille führt zuweilen, ein $1^1/_2$ stündiger Aufenthalt in einer Atmosphäre mit 3.4 Promille stets zum Tode. Der nicht accomodirte Mensch verträgt 0.05 Promille nur kurze Zeit. Der Tod erfolgt gewöhnlich durch eine consecutive Pneunomie. Ammoniak wirkt ähnlich wie Salzsäure, nur schwächer. Nach den von Lehmann angestellten Versuchen an Menschen und Thieren ist 0.3 Promille die Grenze für die Gesundheitsschädlichkeit und 0.5 Promille die äusserste bei Gewöhnung zu ertragende Concentration. Chlor ruft in einer Concentration von 0.001—0.005 Promille Reizung der Respirationsorgane, bei einem Gehalt der Luft von 0.015—0.03 Promille Entzündung der Bronchien und des Lungengewebes, bei 0.04—0.06 Promille in $3^1/_2$—5 Stunden Lungenödem, bei 0.6 Promille Bildung einer Croupmembran mit schnell tödtlichem Ausgang hervor. Brom wirkt ähnlich. Die bei Choleraepidemien üblichen Räucherungen mit Chlor und Brom sind absolut nutzlos, da der für Tödtung der Bacterien erforderliche Chlorgehalt der Luft vom Menschen nicht ertragen wird. Schwefelwasserstoff ist weniger giftig als Chlor und Brom, 0.21 Promille rufen bei Katzen die ersten Vergiftungssymptome hervor, Dosen über 0.7 Promille tödten bei 5stündigem Aufenthalt, 3.25 Promille nach 10 Minuten. Schwefelkohlenstoff verdankt seine Giftigkeit zum Theil beigemengten Verbindungen, die Wirkung hängt von der Qualität des angewandten Präparates ab. Anilin ruft in Dosen von 0.4 mg im Liter Luft bei Katzen gefährliche Symptome hervor, 0.7—0.8 mg im Liter führen nach 9stündiger Einwirkung zum Tode. Kaninchen und Meerschweinchen sind ziemlich unempfindlich gegen dieses Gift. Nitrobenzol führt, wenn es von Thieren eingeathmet wird, keine Vergiftung herbei. — Nach Ansicht Pettenkofer's beruht die Giftwirkung der erwähnten Gase ebenso wie die des Kohlenoxyds auf einer Affection des Nervensystems, insbesondere der nervösen Centralorgane.

Kossel.

Die Umwandlung der rothen Blutkörperchen in Leukocyten und die Nekrobiose der rothen Blutkörperchen bei der Coagulation und Eiterung von A. Mosso (*Arch. f. pathol. Anatomie u. Physiologie* CIX, 205—277). Der Verfasser veröffentlicht Anschauungen über die morphologische Zusammensetzung und die physiologische Rolle der rothen Blutkörperchen, welche von den bisher geltenden abweichen. Die Gerinnung des Blutes ist nach Ansicht Mosso's abhängig von den rothen Blutkörperchen. Diejenigen Bedingungen,

welche die Zerstörung der rothen Blutkörperchen hervorrufen, führen zugleich eine Gerinnung des Blutes herbei. Da die Widerstandsfähigkeit der rothen Blutkörperchen eine sehr verschiedene ist und ein Theil derselben erst längere Zeit nach dem Tode zu Grunde geht, so erfolgt die Blutgerinnung oft langsam. Ueber die morphologischen Veränderungen, welche die Blutkörperchen hierbei erleiden und die Umwandlung derselben in Eiterkörperchen vergleiche das Original.

Kossel.

Zur Frage über die Ausscheidung des Eisens aus dem Thierkörper und zur Frage über die Mengen dieses Metalls bei hungernden Thieren von St. Szcz. Zaleski (*Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie*, 23, 317—332). Der erste Versuch wurde an zwei jungen physiologisch vergleichbaren Kaninchen angestellt. Nachdem beide Thiere 4 Tage gehungert hatten, wurde einem derselben durch Injection in die V. jugularis 0.0096 g Eisen in Form des Ferrum oxydatum natrio-tartaricum eingeführt. Nach drei Stunden wurden beide Thiere getödtet und die Gewebe durch Spülung mit Rohrzuckerlösung, die in die Gefässe geleitet wurde, vom Blut befreit. Die Eisenmengen in den blutfreien Organen des ohne Eisenzufuhr hungernden Thieres erwiesen sich als beträchtliche: Nieren 0.149 pCt.; Leber 0.0998 pCt.; Magen 0.0830 pCt.; Dünndarm 0.1632 pCt.; Dickdarm 0.0946 pCt. Eisen auf Trockensubstanz berechnet. Die genannten Organe des mit dem Eisenpräparat behandelten Thieres enthielten ungefähr ebenso viel Eisen, mit Ausnahme der Leber, deren Eisengehalt bei letzterem Thier ungefähr doppelt so hoch war als beim ersteren. Das ins Blut gespritzte Eisen wird also in der Leber aufgesammelt. Für den zweiten Versuch wurden zwei nicht hungernde 3monatliche Katzen benutzt. Derselbe ergab das gleiche Resultat bezüglich der Leber, es zeigte sich ferner, dass das Blut zwei Stunden nach der Einspritzung einen beträchtlich höheren Gehalt an Eisen besitzt, als vor derselben. Der Eisengehalt des Muskelgewebes scheint nach der Injection geringer zu sein, als ohne dieselbe. Die Ausscheidung des Eisens aus dem Thierkörper geschieht nicht — wie man nach Analogie anderer schwerer Metalle vermuthen durfte — durch die Darmschleimhaut. Verfasser hat das Eisen auch als Bestandtheil des menschlichen Spermas anerkannt.

Kossel.

Ueber das Vorkommen der Milchsäure im Blute und ihre Entstehung im Organismus von M. Berlinerblau (*Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie*, 28, 333—346). In Uebereinstimmung mit Gaglio (*diese Berichte* XX, Ref. 587) findet der Verfasser, dass die Fleischmilchsäure ein regelmässiger Bestandheil des Blutes ist. Der Gehalt des untersuchten Kaninchenblutes

an Milchsäure betrug 0.0723 pCt. und 0.0645 pCt., der des Hundeblutes 0.071 pCt., der des Menschenblutes 0.0079 pCt. Um Aufklärung über den Ursprung der Milchsäure zu erhalten, stellte Verfasser eine Reihe von Durchleitungsversuchen bei Kaninchen und Hunden an. Dem durch die hintere Körperhälfte des getödteten Thieres fliessenden Blut wurden in einzelnen Versuchen diejenigen Substanzen zugesetzt, deren Uebergang in Milchsäure geprüft werden sollte. Verfasser beobachtete den Einfluss, welchen der Zusatz von Glycogen, Dextrose, propionsaurem und buttersaurem Natron auf den Milchsäuregehalt des durch die Gewebe geleiteten Blutes ausübt. Es ergab sich, dass die Gegenwart des Glycogens und der Dextrose die Milchsäurebildung während der Durchblutung erhöht, diese Thatsache spricht dafür, dass das Glycogen Muttersubstanz der Milchsäure des Blutes sein kann. Die Salze der genannten fetten Säuren riefen keine Steigerung der Milchsäuremenge hervor.

Kossel.

Ueber die Wirkung des Aceton und der Acetessigsäure auf die Nieren von P. Albertoni und G. Pisenti (*Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie*, Bd. 23, 393—413).

Die chronische Vergiftung mit Toluylendiamin von E. Stadelmann (*Archiv für exerimentelle Pathologie und Pharmakologie*, 23, 427—452). Die Publication [1]) enthält polemische Bemerkungen gegen Afanassiew [2]), welche durch eine Reihe von Thierversuchen gestützt werden. Verfasser ist der Ansicht, dass die Vergiftung mit Toluylendiamin zunächst eine Auflösung der rothen Blutkörperchen hervorrufe (wie dies auch Afanassiew annimmt). Daran schliesst sich (besonders bei Katzen) Hämoglobinurie. Zugleich tritt eine Vermehrung des Gallenfarbstoffes durch Vermittlung der Leber ein, ferner Anämie und pathologische Veränderungen in verschiedenen drüsigen Organen, bezüglich deren auf das Original verwiesen wird. Gegenüber einem Einwurf von Minkowski und Naunyn [3]) hält Verfasser die Beweiskraft seiner früheren Versuche aufrecht, durch welche die Umwandlung des injicirten Blutfarbstoffes in Gallenfarbstoff demonstrirt wird.

Kossel.

---

[1]) *Diese Berichte* XVI, 253; XV, 2387.
[2]) *Diese Berichte* XVIII, Ref. 454.
[3]) *Diese Berichte* XIX, Ref. 613.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Farbstoffe. Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen aus Benzidin bezw. Tolidin und β-Naphtylamindisulfosäure, R. (D. P. 41095 vom 30. März 1887. III. Zusatz zum Patent 28753 vom 27. Februar 1884, Kl. 22.) Die β-Naphtylamindisulfosäure R entsteht, wenn man die β-Naphtoldisulfosäure R des Patentes 3229, wie in den Patenten 22547 und 27378 angegeben, mit Ammoniak erhitzt. Das Natronsalz der Säure vereinigt sich in Gegenwart von essigsaurem Natron mit 1 Molekül eines Tetrazodiphenyl- oder Tetrazoditolylsalzes zu einem Zwischenproduct, auf welches man β-Naphtylamin in salzsaurer, wässriger oder in alkoholischer, β-naphtylaminsulfosaures Natron in wässriger, Phenol oder α- oder β-Naphtol in alkalischer Lösung einwirken lässt. Es bildet sich mit β-Naphtylamin und dessen Sulfosäure je ein rother, mit Phenol ein oranger, mit α-Naphtol ein rothbrauner Farbstoff.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung der in den Patenten 28753 und 35615 (Zusatz zu ersterem) beschriebenen Farbstoffe. (D. P. 41362 vom 5. März 1887, IV. Zusatz zum Patent 28753 vom 27. Februar 1884, Kl. 22.) Beim Eintragen einer Tetrazodiphenyl- bezw. Tetrazoditolylsalzlösung in eine Lösung eines Salzes der Amidoazobenzol-, Toluol- oder Xylolsulfosäuren bei Gegenwart von essigsaurem Natron oder einem geeigneten Alkali bindet 1 Molekül der Tetrazoverbindung 2 Moleküle der Amidoazosäure und bildet mit derselben einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen oder längerem Stehen nach Art der Diazoamidoverbindungen leicht zersetzt. Trägt man den frisch bereiteten Niederschlag jedoch in eine Lösung eines Salzes einer Naphtylaminsulfosäure ein, so spaltet sich die Tetrazoverbindung aus der Diazoamidoverbindung ab und vereinigt sich mit der Naphtylaminsulfosäure zu einem der in den obengenannten Patenten beschriebenen Farbstoffe, während gleichzeitig die betreffende Amidoazosäure regenerirt wird. Hat man z. B. die aus Tetrazodiphenylsalz und amidoazobenzoldisulfosaurem Natrium dargestellte Diazoamidoverbindung mit Naphtionsalz zersetzt und die

Reactionsmasse durch Zusatz von Soda oder durch Erwärmen gelöst, so wird aus der Lösung mit Salzsäure die Säure des Congofarbstoffes ausgefällt, während Amidoazobenzoldisulfosäure in Lösung bleibt.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen aus Tetrazodiphenylsalzen oder Tetrazoditolylsalzen. (D. P. 40954 vom 28. Januar 1886, Kl. 22.) Vereinigt man die Sulfosäuren der Phenole oder Amine mit Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl in der Weise, dass zunächst 1 Molekül der Tetrazoverbindung auf 1 Molekül dieser Körper wirkt, so bilden sich wohl charakterisirte isolirbare Zwischenproducte, welche noch eine freie Diazogruppe enthalten, daher befähigt sind, sich mit 1 Molekül eines Amins, Phenols oder einer Sulfosäure oder Carbonsäure dieser Substanzen zu einer Diazoverbindung zu vereinigen. Als Amidosulfosäuren und Phenolsulfosäuren kommen hier zur Anwendung: *m*-Amidobenzolsulfosäure, *p*-Amidobenzolsulfosäure, *o*-Toluidin-*p*-Sulfosäure, *p*-Toluidin-*o*-Sulfosäure, *α*-Naphtolsulfosäure, *β*-Naphtolmono- und -disulfosäure. Die Combination von 1 Molekül Tetrazodiphenyl oder 1 Molekül Tetrazoditolyl mit 2 Molekülen einer der obengenannten Säuren ist bereits bekannt und zum Theil in den Patenten 26012, 32958 und 35341 enthalten. Dagegen werden nach diesem Verfahren die aus 1 Molekül Tetrazodiphenyl oder 1 Molekül Tetrazoditolyl und 1 Molekül der obengenannten Verbindungen entstehenden Producte mit 1 Molekül eines anderen Amins oder Phenols (bezw. einer Sulfosäure oder Carbonsäure dieser Substanzen) zu Farbstoffen vereinigt und zwar mit Naphtylaminsulfosäure, Phenol, Resorcin, Naphtol, Naphtolmono- und -disulfosäure, Salicylsäure oder Oxynaphtoësäure.

Leopold Casella & Co. in Frankfurt a. M. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung schwarzblauer Azofarbstoffe. (D. P. 40977 vom 14. April 1886. Zusatz zum Patent 39029, Kl. 22.) Durch Einwirkung der Diazoderivate der Sulfanilsäure, der *m*-Amidobenzolsulfosäure, der *o*- und *p*-Toluidinsulfosäure, der Xylidinsulfosäure und der Benzidin- und Tolidindisulfosäuren auf *α*-Naphtylamin, Diazotiren der so erhaltenen Körper und weitere Combination mit *α*- und *β*-Naphtol, sowie deren Mono- und Disulfosäuren erhält man Farbstoffe, welche den nach dem Hauptpatente erhaltenen ähnlich sind und wie diese thierische Faser färben.

Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Wolle bordeaux und blauschwarz färbenden Azofarbstoffen aus alkylirten Naphtylaminsulfosäuren. (D. P. 41510 vom 1. Februar 1887, Kl. 22.) Die Farbstoffe werden durch Einwirkung von Diazoverbin-

dungen der Amidoazobenzolsulfosäuren, des *p*-Nitranilins und der Amidonaphtalinazobenzolsulfosäuren auf methylirte, äthylirte, butylirte, amylirte oder benzylirte β-Naphtylaminsulfosäuren erhalten. Man stellt diese Farbstoffe am besten in der Weise dar, dass man die Diazoverbindungen in die neutralen oder schwachsauren — organisch-sauren — Lösungen der alkylirten Naphtylaminsulfosäuren einträgt und die dabei entstehenden freien Farbstoffsäuren in ihre Alkalisalze überführt. Aus Diazobenzolsulfosäure und Methyl-β-Naphtylamin-β-monosulfosäure entsteht ein Bordeaux, aus *p*-Diazonitrobenzol und Aethyl-β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure ein Blauroth, und aus Diazonaphtalinazobenzolsulfosäure und der obengenannten Säure ein Blauschwarz.

Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von blaurothen Azofarbstoffen aus Benzidin oder Tolidin. (D. P. 41761 vom 21. December 1886, Kl. 22.) Wesentlich blauere Farbstoffe, sonst mit denselben Eigenschaften wie diejenigen, welche man durch Einwirkung der Tetrazoverbindungen der Di-*p*-diamine der Diphenylreihe auf Naphtylaminsulfosäuren erhält, bilden sich bei Ersatz der letzteren durch deren alkylirte Derivate. Zur Darstellung derselben lässt man die wässrigen Lösungen der Tetrazosalze in die in Wasser gelösten Salze der Mono- und Disulfosäuren der alkylirten α- oder β-Naphtylamine laufen und erwärmt nach dem Abstumpfen etwa vorhandener mineralischer Säuren durch Salze organischer Säuren, z. B. essigsaures Natron. An Stelle der wässrigen Lösungen lassen sich auch die alkoholischen Lösungen, an Stelle der sulfosauren Salze auch die freien Säuren verwenden; auch gelingt eine Farbstoffbildung bei Anwendung neutraler oder schwach alkalischer Lösungen. So erhält man blaurothe, Baumwolle direct färbende Azofarbstoffe durch die Einwirkung der Tetrazoverbindungen des Benzidins oder Tolidins auf die methylirten oder äthylirten β-Naphtylaminmonosulfosäuren.

Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von alkylirten Indamin, Indophenol, Neublau oder Naphtolblau. (D. P. 41512 vom 4. Februar 1887, Kl. 22.) Wenn die Indophenole u. s. w. in wässriger oder alkoholischer Lösung mit alkylirenden Mitteln bei Gegenwart oder Ausschluss von Alkali behandelt werden, so bilden sich die alkylirten Farbstoffe, welche tannirte Baumwolle bedeutend grüner als die ursprünglichen Farbstoffe färben. Unter alkylirenden Mitteln sind Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl- oder Benzylchloride, -bromide oder -jodide zu verstehen. So geht das durch Condensation von Nitrodimethylanilin mit β-Naphtol erhaltene blaue Product, welches von

Meldola[1]) beschrieben worden ist, bei der Alkylirung in einen klaren grünblauen Farbstoff über, der zur Herstellung von Indigotönen vortheilhafte Verwendung findet. Zu seiner Darstellung werden 50 kg vom Chlorzinkdoppelsalz des ursprünglichen Farbstoffes in der zehnfachen Menge starken Spiritus gelöst, mit ca. 10 kg Chlormethyl oder 20 kg Bromäthyl und der entsprechenden Menge wässrigen Natrons versetzt und in einem Druckkessel ca. 12 Stunden auf etwa 100 bis 110° erhitzt. Der als schwarzer Niederschlag abgeschiedene alkylirte Farbstoff wird abfiltrirt, durch Lösen in saurem Wasser und Zusatz von Chlorzink in sein Chlorzinkdoppelsalz übergeführt, ausgesalzen, abgepresst und getrocknet.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung einer wasserlöslichen Verbindung von Naphtazarin und Sulfiten und zur Erzeugung schwarzer bis grauer Töne mittelst derselben oder des Naphtazarins. (D. P. 41518 vom 3. April 1887, Kl. 22.) Fein vertheiltes Naphtazarin, zweckmässig in der Form eines Teiges von 10 pCt. Trockengehalt wird mit dem 2—3 fachen Gewicht einer 30—40° B. starken Lösung von Natriumbisulfit gemischt und einige Tage bei 50—70° sich selbst überlassen. Die filtrirte Lösung enthält die Bisulfitverbindung, welche man auch in fester Form erhalten kann, indem man die Lösung eindampft oder zweckmässiger mit Kochsalz aussalzt. Dieselbe ist gegen Säuren beständig, wird aber von kohlensauren Alkalien in der Wärme und von kaustischen Alkalien schon in der Kälte zersetzt. Saure metallische Beizen geben mit dieser Naphtazarinverbindung keinen Niederschlag, dagegen wird beim Dämpfen der damit imprägnirten Faser der entsprechende Farblack gefällt. Während andere Beizen sich früher als werthlos erwiesen haben, werden bei Anwendung von Chrombeizen echte schwarze bis graue Töne erzielt.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von dialkylirtem Amidobenzophenon. (D. P. 41751 vom 10. April 1887, Kl. 22.) Die Anilide bezw. Naphtalide, welche man durch Einwirkung von Benzoësäure oder deren Chlorid einerseits auf Anilin, Toluidin (Ortho- und Para-), Xylidin (Meta-), Pseudocumidin, Dimethyl-*p*-phenylendiamin, Phenylendiamin (Meta-), Benzidin und *α*-Naphtylamin andererseits erhält, werden mittelst Chlorphosphors oder anderer ähnlich wirkender Agentien in ihre Halogenverbindungen übergeführt und diese mit tertiären aromatischen Basen, wie Dimethylanilin, Diäthylanilin, Methylbenzylanilin, Methyldiphenylamin condensirt. Die auf diesem Wege

[1]) Diese Berichte XII, 2066.

entstehenden Körper sind farbstoffartige, in Wasser wenig lösliche Verbindungen, welche gebeizte Baumwolle lebhaft gelborange bis rothbraun färben, die aber wohl wegen ihrer Unbeständigkeit gegen Säuren eine allgemeinere Anwendung als Farbstoffe nicht finden werden. Die Zersetzung, welche sie unter dem Einflusse verdünnter Säuren, namentlich beim Erwärmen erleiden, verläuft bei allen übereinstimmend in der Weise, dass das primäre Amin abgespalten und das zuletzt angeschlossene tertiäre Amin mit dem Benzoylrest zu einem Keton vereinigt bleibt. So entsteht z. B. Dimethylamidobenzophenon aus dem Condensationsproduct zwischen Benzanilid und Dimethylanilin.

Joh. Rud. Geigy in Basel. Verfahren zur Darstellung von unsymmetrisch substituirten Diamidodiphenylbasen. (D. P. 42006 vom 21. Mai 1887, Kl. 22.) Azobenzol-*p*-kresolnatrium in alkoholischer Lösung wird mit Chlormethyl einige Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird der Rückstand in Salzsäure gelöst und durch Zusatz von Zinnsalz das Zinndoppelsalz der neuen unsymmetrisch substituirten Diphenylbase ausgeschieden. Aus diesem Doppelsalz wird die salzsaure Base in bekannter Weise gewonnen. Dieselbe hat die Formel:

$$\begin{array}{ll} C_6H_4- & NH_2, HCl \\ & NH_2, HCl \\ C_6H_2 & OCH_3 \\ & CH_3 \end{array}$$

Sie ist leicht löslich, während das Sulfat schwer löslich ist. Die Base krystallisirt in Nädelchen und schmilzt bei 82°. Analog wird aus *o*-Azotoluol-*p*-kresol eine Base von der Formel:

$$\begin{array}{ll} C_6H_3< & CH_3 \\ & NH_2 \\ & NH_2 \\ C_6H_2 & OCH_3 \\ & CH_3 \end{array}$$

erhalten, welche sich aus Lösungsmitteln ölig ausscheidet. Wird Aethylchlorid angewendet, so werden nach den obigen Angaben äthoxylirte Basen erhalten, welche beide aus Wasser in Nädelchen krystallisiren und bei 103 und bis 104° bezw. bei 75° schmelzen. Dieselben finden Verwendung zur Herstellung von Baumwolle direct färbenden Tetrazofarbstoffen.

Alb. Zander in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Ueberführung des in Wasser schwerlöslichen Farbstoffes von Sandelholz und anderen Santalin enthaltenden Farbhölzern in einen in Wasser löslichen Farbstoff. (D. P. 41184 vom 14. December 1886, Kl. 22.) Das in Wasser fast unlösliche Extract der oben genannten Farbhölzer wird trocken und fein pulverisirt

mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure behandelt, indem man z. B. 100 kg Extract mit 600 kg englischer Schwefelsäure auf etwa 35 — 45° oder bei Anwendung einer Schwefelsäure mit etwa 10 pCt. Schwefelsäureanhydridgehalt 100 kg Extract mit 400 kg Säure in der Kälte behandelt, bis eine Probe sich in Wasser löst. Die Mischung wird dann in die etwa fünffache Menge concentrirter Kochsalzlösung gegossen, wobei sich der Farbstoff abscheidet. Derselbe ist schwer löslich in concentrirter Kochsalzlösung, aber leicht löslich in kaltem oder warmem Wasser.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung der β-Naphtylamin-δ-Monosulfosäure. (D. P. 41505 vom 17. December 1886. Zusatz zum Patent 39925 vom 15. April 1886, Kl. 22.) Die Säure entsteht in glatterer und besserer Weise, wenn an Stelle von freiem β-Naphtylamin dessen Salze, zumal das schwefelsaure β-Naphtylamin, unter sonst gleichen Bedingungen wie im Hauptpatent angegeben, verwendet werden. So werden vortheilhaft 100 kg trockenes schwefelsaures β-Naphtylamin in 300 kg 66 procentiger Schwefelsäure, welche auf 160 — 170° C. erhitzt ist, eingetragen; die entstandene Lösung wird noch 1 Stunde auf dieser Temperatur erhalten, worauf man sie in Wasser giesst und die sich abscheidende Sulfosäure, welche nur geringe Mengen der β-Sulfosäure enthält, abfiltrirt. Ueber das Kalk- und Natronsalz wird die δ-Sulfosäure rein erhalten.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von alkylirten β-Naphtylaminsulfosäuren. (D. P. 41506 vom 21. December 1886, Kl. 22.) Die methylirten, äthylirten und benzylirten β-Naphtylaminsulfosäuren werden durch Einwirkung der Methyl-, Aethyl- oder Benzylchloride, -Bromide oder -Jodide oder der methyl- oder äthylschwefelsauren Salze auf die Salze der β-Naphtylaminsulfosäuren in offenen oder geschlossenen Gefässen, mit oder ohne Druck, bei Gegenwart oder Ausschluss von Alkali dargestellt. Die Darstellung folgender Säuren ist besonders angegeben: Methyl-β-naphtylamin-β-monosulfosäure, Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure und Benzyl-β-naphtylamin-γ-monosulfosäure. (Vergl. D. P. 39925 und 32276 und diese Berichte XX, 1426.)

Chemische Fabriks-Actiengesellschaft in Hamburg. Verfahren zur Reinigung des Rohanthracens. (D. P. 42053 vom 15. April 1887, Kl. 22.) Das Verfahren gründet sich auf die bisher unbekannte Thatsache, dass die sämmtlichen Begleiter des Rohanthracens, einschliesslich Carbazol, in den Pyridin-, Chinolin- und Anilinbasen erheblich leichter löslich sind, als das Anthracen selbst,

so dass es mittelst eines einzigen Löseprocesses gelingt, nicht nur das Anthracen sogleich sehr hochprocentig, sondern dasselbe auch nahezu frei von Carbazol und dessen Homologen zu gewinnen. Als besonders geeignetes Lösungsmittel dienen die Theerbasen (Pyridinbasen) wie sie in den leichten Oelen des Steinkohlentheers enthalten sind und daraus am bequemsten nach dem Verfahren der Patente 34947 und 36372 gewonnen werden können. Die Fähigkeit dieser basischen Substanzen, das Anthracen anzureichern, geht soweit, dass sie sogar noch ziemlich stark mit Benzol oder ähnlich wirkenden Körpern versetzt werden können, ohne diese namhaft einzubüssen. Zur Ausführung des Reinigungsverfahrens werden in einen mit Rührwerk versehenen Kessel, der von aussen im Wasser- oder Dampfbade erhitzt wird, 1 Theil Rohanthracen und $1^1/_2$ — 2 Theile entwässertes und rectificirtes Theerbasengemisch eingetragen und unter Umrühren erhitzt, bis alles gelöst ist. Nach dem Abkühlen der Lösung wird das auskrystallisirte Anthracen von der Mutterlauge durch Absaugen, Pressen oder Schleudern getrennt. In gleicher Weise verfährt man, wenn an Stelle der Pyridinbasen die höher siedenden Anilin- und Chinolinbasen zur Anwendung kommen, welche vortheilhaft mit gleichen Theilen Benzol (Solventnaphta) versetzt werden. Ein Rohanthracen von ca. 33 pCt. Reingehalt giebt auf diese Weise ein Anthracen von 80—82.5 pCt.

Farben, Lacke u. dergl. A. Heller in Dresden. Verfahren zur Herstellung einer Bodenlackfarbe. (D. P. 41509 vom 21. Januar 1887, Kl. 22.) Pulverisirter Glasstaub (30 pCt.) wird unter stetem Rühren und Erhitzen allmählich mit 10 pCt. Natronwasserglas vermengt. Diesem Brei werden 50 pCt. Spirituslackfarbe, d. i. mit Farbe versetzte spirituöse Schellacklösung, zugesetzt. Nachdem die Masse gut durchgerührt und gleichmässig vertheilt ist, wird dieselbe noch mit 5 pCt. 95grädigem Spiritus verdünnt. Ein auf diese Weise hergestellte Spirituslackfarbe soll innerhalb 3 Stunden trocken und einen harten Ueberzug auf dem Fussboden bilden, der haltbarer ist als die bisher gebräuchlichen Spirituslacke.

Richard Lehmann in Dresden, C. F. Burger und Friedr. Jul. Seifert beide in Zwickau i. S. Neuerung an dem im Patent 9444 geschützten Apparat zum Schmelzen von Copal und Bernstein. (D. P. 40892 vom 3. December 1886; Zusatz zum Patent 9444 vom 15. Juli 1879, Kl. 22.) Zum Schmelzen des Copals und Bernsteins dient ein aus trichterförmigen Röhren und einem dieselben unten verbindendem schrägen Sammelrohr bestehender Schmelzraum, welcher von einem Dampfmantel umgeben ist, der mit stark überhitztem Dampf geheizt wird. Die trichterförmigen Röhren endigen oben in einen mit Haube und Helmrohr versehenen Steigraum.

Organische Verbindungen (diverse). Ed. Seelig in Dresden. Verfahren zur Darstellung von Acetylchlorid und Benzoylchlorid aus Benzylacetat. (D. P. 41065 vom 8. Januar 1887, Kl. 22.) Behandelt man im Oelbad bei 170—180° dargestelltes Benzylacetat mit Chlor, so vollzieht sich eine der nachfolgenden Gleichung entsprechende Umsetzung:

$$C_6H_5.CH_2.COO.CH_3 + 4\,Cl = C_6H_5.COCl + C_2H_3OCl + 2HCl.$$

Das Acetylchlorid wird zum Theil in abgekühlter Vorlage verdichtet, zum anderen Theil bleibt es dem Benzoylchlorid beigemischt und wird gleichzeitig mit diesem durch Rectification gereinigt.

Ed. Seelig in Dresden. Verfahren zur Darstellung von Benzylacetat sowie von Aethylendiacetat. (D. P. 41507 vom 8. Januar 1887, Kl. 22.) Die Darstellung von Benzylacetat sowie von Aethylendiacetat erfolgt durch Einwirkung von Benzylchlorid bezw. Aethylenchlorid oder Aethylenbromid auf essigsaures Alkali in eisessigsaurer Lösung. Die Anwendung von Eisessig anstatt des gebräuchlichen Alkohols als Lösungsmittel soll die Wieder-Abspaltung der Acetylgruppe aus schon gebildetem Acetat verhindern und die Reaction durch den höheren Siedepunkt und grösseres Lösungsvermögen für Alkaliacetat beschleunigen. Bei Ausführung des Verfahrens werden die Substanzen am Rückflusskühler oder unter Druck erhitzt; das gebildete Acetat wird von dem Eisessig durch Rectificiren getrennt.

Ewer & Pick in Berlin. Verfahren zur Darstellung von geschwefeltem Resorcin (Thioresorcin). (D. P. 41514 vom 25. Februar 1887, Kl. 22.) Wenn die Alkalisalze des Resorcins, am besten bei Gegenwart von überschüssigem Alkali in wässriger Lösung mit Schwefel (auf 110 Theile Resorcin, 70 Theile Schwefel) erwärmt werden, so findet in kurzer Zeit eine völlige Lösung des Schwefels unter Bildung von Thiosubstitutionsproducten des Resorcins statt. Beim Ansäuren der Reactionsmasse scheidet sich das Thioresorcin als fester Körper ab; behufs Reinigung wird dasselbe mit Natriumcarbonat gelöst und abermals gefällt. Das so erhaltene Thioresorcin, welches in Wasser fast unlöslich, in Alkohol schwer löslich ist, stellt ein schwach gelblich gefärbtes Product dar, welches sich schon vor dem Schmelzen unter Verkohlung zersetzt; es bildet leicht lösliche, gelb gefärbte Salze und soll vornehmlich als Jodoform-Ersatz dienen.

Alkalien. William Frederick Nast in London. Verfahren zur Gewinnung des Ammoniaks aus Dünger und anderen organischen Stoffen. (D. P. 40980 vom 2. October 1886, Kl. 75.) Bei dem bekannten Verfahren der Gewinnung von Ammoniak aus stickstoffhaltigen organischen Substanzen (z. B. Dünger) durch

Erhitzen mit Kalk oder anderen erdalkalischen oder mit alkalischen Basen wird zu den letzteren ein Zusatz von 20 pCt. Chlornatrium gegeben, infolge dessen der gesammte gebundene Stickstoff in Form von Ammoniak erhalten werden soll.

Thomas Train Mathieson und Joseph Hawliczek in Liverpool. Verfahren zur Reinigung von Rohsoda und Rohpottasche unter gleichzeitiger Gewinnung von Ammoniak. (D. P. 40987 vom 1. März 1887, Kl. 75.) Die Rohproducte (Soda oder Pottasche) werden in geschlossenen Gefässen mit Dampf oder überhitztem Dampf zunächst bei 300—500° behandelt, wobei die Cyanverbindungen unter Bildung von Ammoniak zersetzt werden. Hierauf wird die Temperatur auf 550—650° gesteigert, infolge dessen die vorhandenen Schwefelverbindungen unter Bildung von Schwefelwasserstoff zerlegt werden. Wird bei der Darstellung der Rohsoda oder Rohpottasche eine Mischung von möglichst hohem Procentsatz an Stickstoff verwendet, (was man sonst aus naheliegenden Gründen zu vermeiden hat), so lässt sich das beschriebene Reinigungsverfahren zu einem Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von Ammoniak bei der Soda- und Pottaschefabrikation ausbilden.

Société anonyme pour l'étude et la création de soudières in Paris. Absorptionsapparat für Ammoniaksoda-Fabrikation. (D. P. 40979 vom 1. September 1886, Kl. 75.) Der Apparat besteht aus einem ringförmigen Gefäss, welches zu drei Viertheilen seiner Höhe mit ammoniakalischer Kochsalzlauge gefüllt ist. In demselben befinden sich zu einander versetzt angeordnete, am Rande ausgezackte Platten, welche zur Vertheilung der von unten her in den Apparat einströmenden Kohlensäure dienen. Die Lauge tritt oben in den Apparat ein und unten aus.

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

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Anwesenheit gewisser Elemente in der Sonne. Entdeckung des Platins in derselben von C. C. Hutchins und E. L. Holden (*Americ. Journ. of Science* [3], XXXIV, 451—456). Die Methode, welche die Verfasser benutzten, um die Gegenwart gewisser Metalle in der Sonne festzustellen, bestand darin, dass der Theil des Sonnenspectrums, in welchem die gesuchten Linien liegen, auf der oberen Hälfte einer Platte photographirt wurde; hierauf wurde das Sonnenlicht ausgeschlossen und auf der unteren Hälfte der Platte das Funkenspectrum des gesuchten Elementes photographisch fixirt. Cadmium. Zwei Linien des Cadmiumspectrums, Wellenlänge 4677 und 4799, fallen mit Sonnenlinien vollkommen zusammen. Für die Linien des Bleispectrums liess sich die von Lockyer behauptete Coïncidenz von drei Linien nicht erweisen; für zwei derselben sogar widerlegen. Aehnlich bei Cerium, Molybdän, Uran und Vanadin; bei Zinn findet ebenfalls die von Lockyer behauptete Coïncidenz nicht statt. Dagegen trifft die Wismuthlinie, W.-L. 4525, mit einer Sonnenlinie zusammen. Drei Linien des Silberspectrums, W.-L. 4476.2, 4668.8 und 4874.3 finden sich auch im Sonnenspectrum. Die Kaliumlinie, W.-L. 4048.35, scheint mit einer Sonnenlinie zusammenzutreffen, auch beim Lithium sind Coïncidenzen wahrscheinlich. Unter den 64 Linien des Platins, welche zwischen den W.-L. 4250 und 4950 liegen, sind 16 mit Sonnenlinien coïncidirend. Schertel.

Ueber eine Legirung von Titan, Silicium und Aluminium von Lucien Lévy (*Compt. rend.* 106, 66—68). 10 g Titan und je 35 g zerschnittener Aluminiumdraht, Chlorkalium und Chlornatrium werden im Bisquittiegel unter Durchleiten von trockenem Wasserstoff im Perrot'schen Ofen und in einem Futter von Kohle und Rutil $1^1/_2$ Stunden lang erhitzt. Behandelt man nun die langsam erkaltete

Schmelze mit kochendem Wasser und dann mit sehr verdünnter Salzsäure, so lösen sich glänzende Blättchen los. Letztere zeigen die Zusammensetzung $SiAl_4$ + ca. 9 $TiAl_4$, haben die Dichte 3.11 bei 16° und unterscheiden sich hierdurch und durch ihre Beständigkeit gegen Salpetersäure von den Wöhler'schen Legirungen. Das Verhalten der Legirung gegen Reagentien s. i. Orig. Gabriel.

Einige krystallisirte, von Ebelmen dargestellte, noch nicht beschriebene Verbindungen von Er. Mallard (*Compt. rend.* **105**, 1260—1265). Verfasser hat eine Reihe von Verbindungen, welche aus Ebelmen's Nachlass stammen, krystallographisch untersucht, nämlich künstlichen Phenacit und Alexandrit, Niob- und Tantalsäure, und die borsauren Salze $B_2O_3 . 3Al_2O_3$, $3B_2O_3 . 2Fe_2O_3$, $9MgO . B_2O_3$, $3MgO . B_2O_3$, $3CoO . B_2O_3$, $3MnO . 2B_2O_3$, $3MnO$ und $2B_2O_3 . 3ZnO$. Gabriel.

Die künstliche Darstellung von Pyrochroit (krystallisirtem Manganoxydulhydrat) hat A. de Schulten (*Compt. rend.* **105**, 1265—1267) ausgeführt, indem er in einer Wasserstoff- oder Leuchtgasatmosphäre eine luftfreie Lösung von 300 g Kali in 500 ccm Wasser allmählich mit einer luftfreien Lösung von 15—17 g krystallisirtem Manganchlorür in 15 ccm Wasser versetzte, dann bis zur Lösung der Fällung auf 160° erhitzte und nun erkalten liess; es schied sich dabei das Manganoxydulhydrat $Mn(OH)_2$ in hexagonalen, sehr flachen Prismen (ca. 0.2 mm Durchmesser) aus, welche die Dichte 3.258 mm bei 15° besassen. — Statt des Kalis kann man Natron nicht benutzen, weil durch letzteres die Fällung nicht gelöst wird. Gabriel.

Ueber den Zustand des Schwefels und Phosphors in den Pflanzen, im Boden und in den Düngererden und über die Bestimmung dieser Elemente von Berthelot und André (*Compt. rend.* **105**, 1217—1222). Schwefel und Phosphor sind in den genannten Substanzen theils die Form von Sulfaten resp. Phosphaten, theils in Form von ätherartigen Verbindungen, theils als Sulfide, Hyposulfite und Sulfide resp. Phosphite, Hypophosphite und Phosphite, endlich in Form organischer Verbindungen z. B. Cystin u. s. w. resp. z. B. Cerebrinsäure u. s. w. vorhanden. Die Bestimmung des Gesammtgehaltes an diesen beiden Elementen geschieht mit Sicherheit nur bei Rothgluth, und zwar in der Weise, dass man in einem schwerschmelzbaren Rohr die bei 100° getrocknete Substanz im Sauerstoffstrom verbrennt, die Verbrennungsproducte über rothglühendes Alkalicarbonat leitet, den Rohrinhalt löst und die entstandene Schwefel- resp. Phosphorsäure wie üblich ermittelt (vergl. auch die analogen Arbeiten über Kali, *diese Berichte* XXI, Ref. 30). Gabriel.

In welcher Oxydationsstufe sind Chrom und Mangan in ihren fluorescirenden Verbindungen enthalten? von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* **105**, 1228—1233). Verfasser theilt zunächst nur zahlreiche Einzelbeobachtungen mit. Gabriel.

Ueber die verschiedenen Explosionsarten der Pikrinsäure und der Nitrokörper von Berthelot (*Compt. rend.* **105**, 1159—1162). Wenn man wenig Pikrinsäure in einer Schaale schmilzt, so fängt sie schliesslich Feuer ohne zu explodiren und erlischt beim Ausgiessen auf eine kalte Platte. Wird Pikrinsäure dagegen in ein einseitig geschlossenes, 25—30 mm weites Glasrohr geworfen, welches auf sichtbare Rothgluth erhitzt ist, so sind die Erscheinungen je nach der Menge der eingeworfenen Säure verschieden und zwar wie folgt: 1) einige Milligramme explodiren mit blendendem Lichte; 2) grössere Mengen (weniger als einige Centigramme) kühlen den Boden des Rohres derart ab, dass nicht sofort sondern erst nach Verdampfung der Säure Explosion unter Kohlenabscheidung stattfindet; 3) ein Decigramm schmilzt und verbrennt lebhaft mit starkem Rauch und rother Flamme, während sich die aus der Oeffnung entweichenden Dämpfe entzünden; 4) eine noch grössere Menge zersetzt sich zwar unter Rauchbildung und Verflüchtigung, aber ohne Deflagration. — In ähnlicher Weise kann man geringe Mengen Mono- und Dinitrobenzol, sowie Mono-, Di- und Trinitronaphtalin zur Explosion zu bringen. — Wenn also die beim Zerfall der Nitrokörper entwickelte Wärme von den umgebenden Massen absorbirt werden kann, findet weder lebhafte Verbrennung (Deflagration) noch Explosion statt; andererseits genügt auch eine locale Ueberhitzung, um die Explosionswelle zu erzeugen und durch die ganze Masse fortzupflanzen. Gabriel.

Kurze Bemerkung zu der Arbeit von W. Hallock, betitelt: »The Flow of Solids« von W. Spring (*Bull. Soc. chim.* XLVIII, 630—632). Verfasser verwahrt sich gegen die Entstellung, welche seine Ansichten, welche er in den Arbeiten über das Verhalten der festen Körper unter Druck ausgesprochen hat, durch Hallock (*Americ. Journ. of Science* **34**, 277) erfahren haben. Schertel.

Organische Chemie.

Abkömmlinge des Acetylacetons; Synthese mehratomiger Alkohole von Alph. Combes (*Bull. soc. chim.* XLVIII, 474—483). Behandelt man Acetylaceton in wässriger Lösung mit Natriumamalgam, so wird es in der alkalischen Flüssigkeit in Natriumacetat und Aceton gespalten und als Reductionsproducte entstehen Isopropylalkohol und Pinakon. Versetzt man die wässerige Lösung des Acetylacetons mit wenig Salzsäure und fügt man das Natriumamalgam in kleinen Stücken hinzu, immer Sorge tragend, dass die Flüssigkeit sauer bleibe, so nimmt dieselbe einen schwachen, von Pinakon etwas verschiedenen Geruch an. Man übersättigt mit beträchtlichen Mengen Kaliumcarbonat, wodurch jedoch keine Ausscheidung erfolgt und schüttelt mit Chloroform aus, welches darauf beim Verdampfen eine fast farblose Flüssigkeit hinterlässt. Dieselbe siedet bei 177°; die Analyse führt zur Formel des bisecundären symmetrischen Amylglycols $CH_3 . CHOH . CH_2 . CHOH . CH_3$. Dasselbe besitzt einen wenig angenehmen Geruch und einen bittersüssen Geschmack. Durch Abkühlung wird es syrupartig ohne zu erstarren; in Wasser ist es löslich. In dem Destillationsrückstande bleibt eine bei 270° siedende gelbliche Flüssigkeit von stärkerem, aber dem des Glycols ähnlichen Geruche. Die bei der Analyse erhaltenen Werthe entsprechen der Formel $C_{10}H_{18}O_3$, wonach der Körper ein Anhydrid

$$\begin{array}{l} CH_3-COH-CH_2-C \quad CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad O \\ CH_3-COH-CH_2-C \quad CH_3 \end{array}$$

eines vieratomigen Alkohols, des Diglycoldiamylalkohols zu sein scheint. — Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Acetylaceton. Acetylaceton wird in einem grossen Ueberschusse concentrirten Jodwasserstoffs gelöst und beim Erhitzen auf 100° in reines normales Pentan verwandelt. Mit schwächerer Säure und niedrigerer Temperatur (etwa 100°) erhält man das bei 145—150° siedende Jodid des secundären Alkohols und geringe Mengen desjenigen des bisecundären (Sdp. 180°). — Einwirkung von Chlor und Brom. Acetylaceton, welcher in der Kälte mit Chlor gesättigt war, wurde im Sonnenlichte unter Erwärmung auf 130—150° mit einem raschen Strome Chlorgas mehrere Tage behandelt. Das Reactionsproduct siedet unter 20 mm Druck bei 190—200°, ist farblos, stark lichtbrechend und besitzt die Zusammensetzung des Hexachloracetylacetons $C_5H_2Cl_6O_2$. Weiter scheint die Chlorirung durch directe Einwirkung von Chlor nicht zu gehen. Natronlauge spaltet die Verbindung in Natriumtrichloracetat und reines bei 180° siedendes Trichloraceton

$CH_3 . CO . CCl_3$. Es ergiebt sich daraus, dass das centrale Glied CH_2 in der Kette der Verbindung durch Chlor unangreifbar ist. — In gleicher Weise entsteht durch einen grossen Ueberschuss von Brom aus Acetylaceton das Hexabromacetylaceton in grossen weissen Krystallen, welche bei 107 — 108° schmelzen. Die Verbindung verhält sich gegen Alkalien ebenso wie das Chlorsubstitutionsproduct. Das Tribromaceton $CH_3 . CO . CBr_3$ ist eine gefärbte Flüssigkeit, schwerer als Wasser, welche nicht ohne Zersetzung siedet, und von Ammoniak unter Bildung von Bromoform zersetzt wird. — Leitet man einen Strom wohlgetrocknetes Ammoniak in die ätherische Lösung des Acetylacetons, so erhält man weisse schimmernde Blättchen des Additionsproductes $CH_3 . CO . CHNH_4 . CO . CH_3$, welche schon an freier Luft das Ammoniak verlieren unter Regeneration des Acetylacetons. In geschlossener Röhre auf 25 — 30° erwärmt, spaltet sich die Verbindung in Aceton und Acetamid. Anilin dagegen vereinigt sich mit Acetylaceton unter Austritt von Wasser zu einer bei 285 — 288° unzersetzt siedenden Flüssigkeit. Schertel.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf die Sulfide der Alkoholradikale; Darstellung einiger neuer Chlorderivate von W. Spring und A. Lecrenier (*Bull. soc. chim.* XLVIII, 623 — 628). Die von Spring und Winssinger durchgeführte Untersuchung über den gegenseitigen Eingriff des Chlors und der Sulfongruppen bei den Fettkörpern (siehe *diese Berichte* XV, 445; XVI, 326 und XVII, 537) wird auf das Verhalten des Chlors gegen Schwefel in denselben Verbindungen ausgedehnt. Bekannt war bisher, dass nur Schwefelmethyl substituirte Verbindungen bilde — $(CH_2Cl)_2S$ und $(CCl_3)_2S$ — während Aethylsulfid namentlich bei Ueberschuss von Chlor das Hexachlorid des Kohlenstoffes und Schwefelchlorür liefert. Die Untersuchung wurde ausgedehnt auf die Sulfoderivate des Propyl, Isobutyl und Amyl. Das Chlor wurde im zerstreuten Lichte bei Gegenwart von etwas Jod in die Verbindung eingeleitet, wobei die Temperatur bis zum Siedepunkt der Verbindung stieg und der Geruch von Chlorschwefel bemerkbar wurde. Zur Zerstörung des letzteren und zur Entfernung des Jods wurde das Reactionsproduct in eine Lösung von Natriumsulfit gegossen und nach dem Waschen mit Wasser mit Aether aufgenommen, um es von dem beigemengten Schwefel zu befreien. — In keinem der untersuchten Fälle ist es gelungen ein Chlorsubstitutionsproduct der Schwefelverbindung zu gewinnen. Der Angriff des Chlors erfolgte nach dem Schema: $(C_nH_{2n+1})_2S + 2Cl_2 = (C_nH_{2n-1})_2Cl_2 + SCl_2$ und darauf fand weitergreifende Chlorirung statt. — Propyl. Man erhielt zwei Producte, ein flüssiges, das bei 145—150° siedende Trichlorpropan und ein weisses krystallisirtes $C_3H_3Cl_5$ vom Sdp. 170°. Das erstere liefert beim Erhitzen mit Silberoxyd und Wasser viel

propionsaures Silber und besitzt daher die Constitution $C_2H_5 . CCl_3$. — Isobutyl. Durch Einwirkung von Chlor auf die Sulfoderivate des Isobutyls entstehen drei Producte $C_4H_8Cl_2$ Sdp. 105°, $C_4H_7Cl_3$ flüssig, $C_4H_6Cl_4$ krystallinisch. Beim Erhitzen mit Silberoxyd und Wasser liefert das erste buttersaures Silber; zugleich bekleidet sich das Innere der Röhre mit einem dichten Silberspiegel; es ist also Isobutylidenchlorid. Das zweite Product liefert buttersaures Silber, demselben kommt sonach die Formel $C_3H_7 . CCl_3$ zu; es ist Isopropylchloroform. — Amyl. Aus dem Reactionsproducte wurden sechs verschiedene Verbindungen isolirt. Die beiden ersten $C_5H_{11}Cl$ und $C_5H_{10}Cl_2$ konnten durch fractionirte Destillation nicht getrennt werden. Dieselben wurden deshalb im zugeschmolzenen Rohre mit einer concentrirten Lösung von Ammoniak in Alkohol auf 150° erhitzt. Es schied sich viel Chlorammonium ab. Der Röhreninhalt wurde darauf in verdünnte Salzsäure gegossen, wobei die nicht veränderten Chlorverbindungen sich ausschieden. Aus der wässrigen Lösung erhielt man durch Abdampfen eine krystallische Masse, aus welcher Alkohol einen in Wasser wenig löslichen Körper auszog, welcher perlmutterglänzende Krystalle bildete und die Verbindung $(C_5H_{11})_2HN . HCl$ darstellte. Das Ammoniak hatte sonach nur auf das Monochlorsubstitutionsproduct eingewirkt. — Die Verbindung $C_5H_{10}Cl_2$ wurde mit Bleioxyd und Wasser auf 125° erhitzt und in einen Aldehyd umgewandelt. Sie muss demnach als Amylidenchlorid angesehen werden. Das Product $C_5H_9Cl_3$ ergab mit Silberoxyd und Wasser valeriansaures Silber; es besteht also aus Isobutylchloroform: $(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CCl_3$. — Das Product $C_5H_8Cl_4$ wurde nicht näher untersucht, ebenso $C_5H_6Cl_6$. Das Pentachlorpentan lieferte beim Erhitzen mit Silberoxyd und Wasser Kohlensäure und buttersaures Silber; es muss sonach als $(CH_3)_2 . CH . CCl_2 . CCl_3$ angesehen werden. Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, dass das Chlor auf die Sulfoverbindungen der Kohlenwasserstoffe in der Art wirkt, dass zuerst dasjenige Kohlenstoffatom, welches mit dem Schwefel verbunden war gesättigt wird und darauf dasjenige, welches mit jenem verkettet ist.

Schertel.

Ueber die Constitution des gechlorten Aethylbisulfids von Guthrie von W. Spring und A. Lecrenier (*Bull. soc. chim.* XLVIII, 629 — 630). Durch Einwirkung von Aethylen auf Chlorschwefel hat Guthrie die Verbindungen $(C_2H_4Cl)_2S_2$ und $(C_2H_3Cl_2)_2S_2$ erhalten. (*Ann.* 119, 91 und 121, 108). Wird die erstere mit Salpetersäure oxydirt, so erhält man eine Säure, deren Bleisalz die Formel $(C_2H_4ClSO_3)_2Pb$ besitzt. Wird dieses mit Ammoniak auf 110° erhitzt, so erhält man Taurin. Die durch Oxydation des Sulfides $(C_2H_4Cl)_2S_2$ erhaltene Säure ist sonach β-Chloräthylsulfonsäure und Reaction von Guthrie vollzieht sich, ohne dass eine Veränderung der Stellung der Atome im Moleküle eintritt.

Schertel.

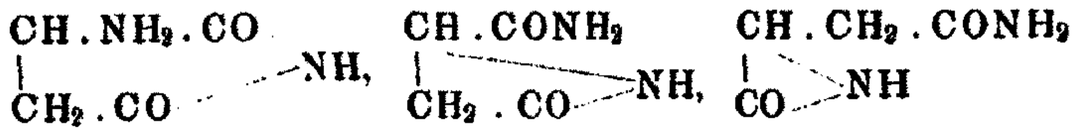
Einwirkung von Salpetersäure und von Wärme auf die Aether von G. Errera (*Gazz. chim.* XVIII 1887, 193—209). In einer früheren Mittheilung (*Gazz. chim.* XIV, 287. S. *diese Berichte* XVII, Ref. 611) hatte der Verfasser die Ansicht ausgesprochen, dass die Bildung von Aldehyden beim Nitriren von Aethern eine allgemeine Reaction sein könne, wie auch schon Sintenis 1872 Benzaldehyd aus Benzylmethyl- und Benzyläthyläther erhalten hat. Diese Anschauung wird dadurch weiter bestätigt, dass die folgenden Aether: Benzylisoamyl-, Benzylisobutyl-, Parabrombenzyläthyl-, Parachlorbenzyläthyläther alle mit rauchender Salpetersäure das Nitrat des fetten Alkoholradicals und Benzaldehyd beziehungsweise Parabrom- und Parachlorbenzaldehyd in glatter Weise liefern. Nur beim Cymyläthyläther wurde Nitrocuminaldehyd erhalten. Durch den Einfluss der Wärme wurde der Parabrombenzyläther in Parabrombenzaldehyd und Aethan und der Parachlorbenzyläthyläther in Parachlorbenzaldehyd und Aethan gespalten. Aus dem ausführlichen Versuchs-Material sei folgendes hervorgehoben: Benzylisobutyläther lässt sich bequemer als Claus und Trainer angeben (s. *diese Berichte* XIX, 3006) durch dreistündiges Kochen von Benzylchlorid (1 Mol.) und Isobutylalkohol (2 Mol.) mit festem Kali am Rückflusskühler in einem eisernen Gefäss gewinnen. — Der Benzylisobutyläther ist eine farblose, angenehm fruchtähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 211.5—212.5° bei einem Druck von 743 mm red. auf 0° siedet. Durch Salpetersäure (D 1.51) wird er folgendermaassen zerlegt: $C_6H_5.CH_2O.C_4H_9 + 3HNO_3 = C_6H_5COH + C_4H_9NO_3 + 2H_2O + 2NO_2$. — Der Benzylisoamyläther farblose, fruchtartig riechende Flüssigkeit siedet bei 236.5—237° unter einem Druck von 748 mm red. auf 0°. Zur Darstellung des Parabrombenzyläthyläthers wurde Benzylchlorid bei Gegenwart von Jod bromirt und dabei eine scheinbar homogene bei 50.5—52° schmelzende Krystallmasse erhalten, die sich aber als ein Gemisch von Parabrombenzylchlorid und -bromid herausstellte. Dasselbe Gemisch wurde auch beim Behandeln von Parabromtoluol mit Chlor in der Siedehitze erhalten. Da sich die beiden Körper nicht trennen liessen, wurde aus dem Gemisch der Parabrombenzyläthyläther dargestellt. Derselbe siedet bei 243° unter einem Druck von 729 mm red. auf 0°. Bei der Destillation spaltet er sich kaum merkbar in Parabrombenzaldehyd und Aethan. Diese Zersetzung tritt in stärkerem Maasse unter erhöhtem Druck (45 cm Quecksilber) ein; im geschlossenen Rohr bei 380° ist sie noch heftiger und augenblicklich findet sie bei der Temperatur siedenden Schwefels statt. In den letzten Fällen tritt aber weitergehende Zersetzung ein. Die Nitration des Parabrombenzyläthyläthers erfolgt in analoger Weise wie oben angegeben, so dass diese Methode nach dem Verfasser eine bessere Darstellungsweise des Parabrombenzaldehyds ausmacht, als die von Jackson und White

angegebene (s. *diese Berichte* XI, 1043). Für die Darstellung des Parachlorbenzyläthyläthers ging Verfasser sowohl vom Parachlorbenzylchlorid als auch dem Bromid aus. Dieser Aether siedet bei 225—227° unter einem Druck von 741 mm red. auf 0° und wird durch Einwirkung der Wärme in Aethan und den correspondirenden Aldehyd gespalten. Gegen Salpetersäure verhält er sich wie die übrigen beschriebenen Aether. Donnstedt.

Ueber Parabrombenzoësäureäthyläther und über Parabrombenzoësäure von G. Errera (*Gazz. chim.* XVII 1887, 209—213). Vor einiger Zeit hat Elbs (s. *Journ. für prakt. Chem.* XXXIV, 340.) den Parabrombenzoësäureäthyläther als eine bei 236° siedende Flüssigkeit beschrieben, die er durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Parabrombenzylchlorid erhielt. Da nach dieser Reaction der Verfasser Parabrombenzyläthyläther gewann (s. voriges Ref.), so stellte er zum Vergleich Parabrombenzoësäureäthyläther dar, indem er Parabrombenzoësäure in Aethylalkohol suspendirte und während er auf dem Wasserbade erwärmte einen Salzsäurestrom durchleitete, bis er eine klare Lösung erhielt. Der so dargestellte Aether siedet bei 243° und unterscheidet sich wesentlich von der von Elbs beschriebenen Substanz. Die letztere ist nach dem Verfasser nichts anderes als unreiner Parabrombenzyläther. Bei der Behandlung des Parabrombenzoësäureäthyläthers mit Salpetersäure (D. 1.51) bildet sich der Aether der Metanitroparabrombenzoësäure in schön ausgebildeten bei 74° schmelzenden Krystallen. Zum Schluss giebt der Verfasser eine genaue Anweisung zur Darstellung der Parabrombenzoësäure. Donnstedt.

Umwandlung der Fumar- und Maleïnsäure in Asparaginsäure und Asparagin von W. Körner und A. Menozzi (*Gazz. chim.* XVII, 1887, 226—231). In einer Reihe früherer Mittheilungen haben die Verfasser eine Methode näher beschrieben, nach welcher es ihnen gelingt, aus Amidosäuren durch Einführung einer möglichst grossen Anzahl Methylgruppen stickstofffreie Säuren zu erhalten. (Vergl. *diese Berichte* XIV, 2239; XV, 529; XVI, 2670.) So wurde aus Asparaginsäure Fumarsäure, aus Tyrosin Methylparacumar- und Paracumarsäure, aus Leucin eine Säure $C_6H_{10}O_2$ gewonnen, die sich nach neueren Untersuchungen als Dehydroisobutylessigsäure herausstellte. Das α-Alanin liefert Acrylsäure, normale α-Amidobuttersäure, α-Crotonsäure vom Schmelzpunkt 72°. Weitere Mittheilungen werden vorbehalten. Den Verfassern ist es gelungen durch die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Aether dieser ungesättigten Säuren die umgekehrte Reaction auszuführen. Wird Fumarsäureäthyläther (10 g) mit 12 pCt. alkoholischem Ammoniak (40 g) im Rohr 7—8 Stunden auf 105—110° erhitzt, so erhält man drei Producte, eine feste krystallinische Substanz $C_4H_6N_2O_2$, in geringer Menge eine

syropöse und endlich als Hauptproduct der Reaction ein Oel, das im ammoniakalischen Alkohol gelöst bleibt und sich nach seinen Umwandlungen als Asparaginsäurediäthyläther herausstellte. Die feste krystallinische Substanz $C_4H_6N_2O_2$, die aus Wasser in glänzenden kleinen Nadeln krystallisirt, die sich gegen 250° schwärzen, ist wahrscheinlich das noch nicht bekannte Asparaginsäureimid. Wenigstens wird beim Kochen mit Baryumhydrat nur die Hälfte des Stickstoffs in Form von Ammoniak abgeschieden, während sich inactive Asparaginsäure identisch mit derjenigen von Desaignes und Pasteur bildet, so dass also von den drei möglichen Formeln



die erste die wahrscheinlichste ist. Die Substanz wird durch längeres Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100—105° nicht merklich verändert, während sie sich unter denselben Umständen in wässerigem Ammoniak nach 12—15 Stunden auflöst. Die Lösung enthält Asparagin und eine stark saure Substanz, deren Untersuchung noch nicht beendet ist, die aber wahrscheinlich eine Verbindung von Asparaginsäure mit Asparagin ist. Der als Hauptproduct bei der Reaction gewonnene Asparaginsäurediäthyläther ist farblos, stark lichtbrechend, schwerer als Wasser, in verdünnten Säuren auflöslich und durch Alkali wieder fällbar. Unter vermindertem Druck sorgfältig destillirt ist er unzersetzt flüchtig (unter einem Druck von 25 mm bei 150—154°). In grösserer Menge destillirt, zersetzt er sich zuletzt, während er Ammoniakgeruch entwickelt und alkalische Reaction annimmt. Bei 100° löst er sich in Ammoniak in wenigen Stunden auf, die klare Lösung hinterlässt beim Abdampfen eine reichliche Krystallisation von Asparagin, vollkommen identisch mit dem natürlichen. Sowohl die wässerige als auch die concentrirte ammoniakalische Lösung ist jedoch optisch inactiv. Die Krystalle sind trotzdem alle hemiedrisch, aber nach der Untersuchung des Ingenieurs La Valle sind beide Varietäten in gleicher Menge vorhanden. Der Maleïnsäureäther verhält sich in den beschriebenen Reactionen dem Fumarsäureäther vollkommen analog. Die Reaction soll auf andere ungesättigte Säuren ausgedehnt und auf der andern Seite auch das Ammoniak durch primäre und secundäre Amine ersetzt werden.

Dennstedt.

Ueber vergährbaren Glycerinaldehyd von E. Grimaux (*Compt. rend.* 105, 1175—1177). Das vergährbare Product, welches durch Einwirkung von Platinschwarz auf Glycerin entsteht (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 366), ist Glycerinaldehyd und nicht etwa ein durch Polymerisation daraus hervorgegangener Zucker mit 6 Kohlenstoffatomen im Molekül: wird nämlich das Product mit verdünnter Salz-

säure im Vacuum destillirt, so erhält man einen gummiartigen, alkoholunlöslichen Körper, während aus Glucose (vergl. *diese Berichte* XIX, Ref. 699) unter den nämlichen Bedingungen Dextrin entsteht. Verfasser hat ferner den Glycerinaldehyd in die bei 131° schmelzende Phenylhydrazinverbindung überführen können, welche Fischer und Tafel (*diese Berichte* XX, 1088) aus dem durch Oxydation des Glycerins mittelst Salpetersäure erhaltenen Producte dargestellt haben; letzteres ist, wie Verfasser fand, ebenfalls vergährbar. Unter vergährbarem Zucker wird man also künftig Kohlenhydrate mit nicht blos 6 oder 12 sondern auch mit 3 Kohlenstoffatomen zu verstehen haben.

Gabriel.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Terpentinöl von G. Bouchardat und J. Lafont (*Compt. rend.* 105, 1177—1179). Die Verfasser zeigen, dass das von Deville und Anderen aus Terpentinöl und Schwefelsäure erhaltene Tereben (inactives Camphen) durch den Zerfall einer intermediär auftretenden Schwefelsäureverbindung entsteht. Wird nämlich französisches Terpentinöl mit $^1/_{20}$ seines Gewichtes Schwefelsäure behandelt und dann Wasserdampf eingeleitet, so geht ein Oel (A) über, während im Destillirgefäss ausser freier Schwefelsäure eine Schwefelsäureverbindung (vermischt mit Deville's Colophen) zurückbleibt. Letztere besitzt anscheinend die Formel $2C_{10}H_{16}.H_2SO_4$, ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig und giebt durch zwölfstündige Digestion mit alkoholischem Kali bei 150° flüchtige Producte und eine Borneolschwefelsäure, deren Kalisalz $C_{10}H_{16}SHKO_4$ sehr feine, in kaltem Wasser nicht sehr leicht lösliche Blättchen darstellt. Das Oel A lieferte bei der Fractionirung hauptsächlich den ursprünglichen (aber nunmehr stärker drehenden) Kohlenwasserstoff: daneben fanden sich Cymol, Terpilen und eine geringe Menge eines festen, schwach activen Camphens, welches während der Fractionirung durch Zerfall der mit Wasserdampf verflüchtigten Schwefelsäureverbindung entstanden ist. — Erhitzt man das mit Wasserdampf nicht flüchtige Reactionsproduct, so entweichen Wasser, Schwefligsäure, Schwefel und nur sehr schwach drehende Producte: darunter linksdrehendes Camphen, Cymol, Terpilen, sowie rechts- und linksdrehende Camphenole (Borneole); im Rückstand (bei 300°) bleibt Colophen.

Gabriel.

Zur Unterscheidung der flüchtigen Basen benutzt Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* 105, 1180—1182 und 1258—1260) das verschiedene Verhalten der Aethyl- bezw. Methylalkylate der Basen I. gegen alkoholisches Kali, II. bei der Destillation mit Kali, III. bei der Destillation mit Kalilauge im Dampfstrom; IV. und V. das Verhalten der Chloroplatinate und Chloraurate gegen Wasser, VI. das Verhalten der freien Basen gegen metallisches Natrium. Eine Pyri-

dinbase verhält sich z. B. unter den angegebenen Reactionen wie folgt: No. I giebt dunkelrothe, durch Säuren erhöhte, durch Alkalien verschwindende, im Allgemeinen nicht fluorescirende Färbung. No. II liefert zunächst Färbungen, welche nach 5—6 Stunden Fluorescenz annehmen; dann bilden sich stark reducirende, eigenartig riechende Dihydrobasen und endlich destilliren Kohlenwasserstoffe. No. III giebt schön fluorescirende Lösungen; die Base wird zum Theil regenerirt, zum Theil reducirt. Bei No. IV entsteht zunächst $(C_5H_5N)_2 . HCl . PtCl_4$, dann $(C_5H_5N)_2PtCl_4$. No. V: das Chloraurat kann 1 Mol. HCl verlieren. No. VI: es entsteht ein Dipyridyl. — In analoger Weise wird das Verhalten der Dihydropyridin-, Hexahydropyridin-, Dipyridin-, Hydrodipyridin-, Chinolin- und Tetrahydrochinolinbasen sowie der aromatischen und fetten Amine beschrieben (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 480). Gabriel.

Ueber die optischen Isomeren des Cinchonins von E. Jungfleisch und E. Léger (*Compt. rend.* 105, 1255—1258). Wird reines Cinchoninsulfat mit der 4fachen Menge einer aus gleichen Theilen Wasser und Schwefelsäure (1.84) bestehenden Mischung 48 Stunden lang gekocht, dann verdünnt und mit Natron alkalisch gemacht, so entsteht eine Fällung, welche im wesentlichen folgende sechs Basen enthält: 1) Cinchonibin (ätherunlöslich) aus Alkohol in kleinen Prismen anschiessend, liefert ein in kaltem Wasser schwerlösliches Succinat, dreht rechts ($\alpha_D = + 175.8^0$ in alkoholischer Lösung von 0.75 pCt.). 2) Cinchonifin, ätherunlösliche, alkohollösliche Prismen, bildet ein leicht lösliches Succinat, dreht rechts ($\alpha_D = + 195^0$ in alkoholischer Lösung von 0.75 pCt.). 3) Cinchonigin, ätherlösliche Prismen, bildet ein schwerlösliches Chlorhydrat, dreht links ($\alpha_D = - 60.1^0$ in 1 pCt. alkoholischer Lösung). 4) Cinchonilin, ätherlösliche Krystalle, liefert ein sehr lösliches Chlorhydrat und ein unlösliches Dijodhydrat, dreht rechts ($\alpha_D = + 53.2^0$ in 1 pCt. alkoholischer Lösung). Diese 4 Basen haben die Formel $C_{19}H_{22}N_2O$; die fünfte und sechste Base, α- und β-Oxycinchonin, $C_{19}H_{22}NO_2$ sind beide in verdünntem Alkohol und nicht in Aether löslich, krystallisiren in Nadeln, und drehen rechts ($\alpha_D = + 182.56^0$ bezw. $+ 187.14^0$ in 1 pCt. alkoholischer Lösung); die halogenwasserstoffsauren Salze der α-Verbindung sind wenig, diejenigen der β-Verbindung leicht löslich. (Vergl. die folg. Arbeit.) Gabriel.

Ueber einige Cinchoninderivate von E. Jungfleisch und E. Léger (*Compt. rend.* 106, 68—71). Verfasser beschreiben ausführlich die Trennung der im vorangehenden Referate erwähnten sechs Basen. Gabriel.

Wirkung der Oxalsäure auf Cinchonin bei Gegenwart von Schwefelsäure von Caventou und Ch. Girard (*Compt. rend.* 106, 71—73). Veranlasst durch die vorangehenden Publicationen von Jungfleisch und Léger theilen Verfasser Folgendes mit. Während Pasteur durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Cinchonin das schwächer als Cinchonin nach rechts drehende Cinchonicin erhielt, haben die Verfasser unter veränderten Bedingungen eine linksdrehende Base, und zwar wie folgt bereitet: Cinchonin wird mit Oxalsäure und Schwefelsäurehydrat mehrere Tage lang auf 125—130° erhitzt, die Masse in viel Wasser gegossen, die Basen mit Ammoniak gefällt und aus letzteren eine in Aether und Benzol lösliche, bei 125° schmelzende krystallisirte Base isolirt, welche in 1 pCt. alkoholischer Lösung die Drehung $[\alpha]_D = -58.3^0$ zeigt. Auch andere, noch nicht weiter untersuchte Basen wurden beobachtet (vergl. auch das folgende Referat).

Gabriel.

Beiträge zur Kenntniss der Chinaalkaloïde von O. Hesse (*Ann* 243, 131—150). I. Zur Beurtheilung der optischen Bestimmung des Chinins und Cinchonidins. Der Vorschlag des Verfassers, man möchte zur Bestimmung des Chinins neben Cinchonidin die neutralen Tartrate der beiden Basen aus dem Alkaloïdgemisch darstellen, welches man bei der Analyse der Chinarinden erhält, und diese bezüglich ihres optischen Verhaltens in saurer Lösung prüfen, ergeben den Chiningehalt anscheinend durchaus zu niedrig. Die Hauptursache dieses Defectes dürfte darin liegen, dass die fraglichen Tartrate noch andere Alkaloïde enthalten und schon durch die Art ihrer Abscheidung nicht die Reinheit besitzen, wie die zur Ermittelung der optischen Constanten dienenden Präparate. Ueberdies differiren die von den verschiedenen Beobachtern ermittelten Constanten nicht unerheblich von einander. — Von ganz besonderer Bedeutung für die fragliche Probe ist ferner der Wassergehalt der Tartrate: Nach Koppeschaar sollen die Tartrate bei 30° an der Luft nur hygroskopisches (nicht Krystall-) Wasser verlieren, auch soll das Cinchonidinsulfat in Gemeinschaft mit Chinintartrat abgeschieden nicht 2, sondern 1 Mol. Krystallwasser enthalten, wie das Chinintartrat. Demgegenüber hat Verfasser bei näherer Untersuchung gefunden, dass Chinintartrat 2 Mol. Krystallwasser enthält, von denen eines bei 120°, das andere bei etwa 140° entweicht. Die Gemenge beider Salze enthalten ebenfalls 2 Mol. Krystallwasser und geben letzteres bei 120 bis 130° noch nicht völlig ab, wenn der Gehalt der Tartrate an Chinintartrat etwa 33 pCt. überschritten hat. — II. Verbindungen von Chinin mit Cinchonidin. Verfasser beschreibt deren zwei, nämlich $C_{20}H_{24}N_2O_2\,2C_{19}H_{22}N_2O$ und $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 7C_{16}H_{22}N_2O_2$, welche beide in Rhomboëdern krystallisiren. Aus ersterer Verbindung sind folgende Salze dargestellt worden: $[(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4$

$+ 8H_2O] + 2[(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4 + 6H_2O]$, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4 + 2[(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4] + 18H_2O$, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2C_4H_6O_6 + 2H_2O + 2[(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_4H_6O_6 + 2H_2O]$, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)(C_{19}H_{22}N_2O)C_2H_2O_4 + 6H_2O$ (?), $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2CrO_4 + 2[(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2CrO_4] + 18H_2O$. — III. Die neutralen Chromate einiger Chinaalkaloïde. Verfasser verwirft die de Vrij'sche Chromatprobe zur Bestimmung des Chinins, indem er zeigt, dass in die Fällung von Chininchromat, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2CrO_4] + 2H_2O$, auch Hydrochinin, Cinchonidin, Hydrocinchonidin und Homocinchonidin eingehen. Dagegen liefern Cinchonin, Hydrocinchonin, Conchinin und Hydroconchinin keine Doppelchromate mit Chinin. Das Conchininchromat, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2CrO_4 + 6H_2O$, bildet gelbe Tafeln. — IV. Verbindungen von Chinin mit Conchinin und Hydroconchinin. Verfasser hat die früher (*diese Berichte* XVI, 60) vergeblich angestrebte Chinin-conchininverbindung erhalten und in analoger Weise ein Chininhydroconchinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_{20}H_{26}N_2O_2 + 2^1/_2 H_2O$ (Nadeln), dargestellt. — V. Die piperonylsauren Salze des Cinchonidins, $C_{19}H_{22}N_2O . C_8H_6O_4$, und des Homocinchonidins, $C_{19}H_{22}N_2O . C_8H_6O_4$, krystallisiren in Nadeln. — VI. Verhalten einiger Chinaalkaloïde zu Schwefelsäure. Während Chinin- und Conchininsulfat (1 Th.) durch 25procentige Schwefelsäure (8 Th.) bei 140° in 6 bis 8 Stunden ihrer Hauptmenge nach nicht verändert werden, geht unter diesen Umständen Cinchonidin in Homocinchonidin und Cinchonin in Homocinchonin und eine amorphe Base (Dicinchonin?) über. Das Homocinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$, dem Cinchonin sehr ähnlich, bildet die Salze: $R_2 . H_2SO_4 + 2H_2O$, $R . HCl + 2H_2O$ und $R . H_2PtCl_6 + 2H_2O$. — Werden die Sulfate der vorgenannten 4 Basen dagegen in der 10fachen Menge concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, so verwandeln sie sich in die folgenden »Isobasen«: 1. Isochinin, aus wässeriger Lösung in Flocken ausfallend, bildet ein krystallisirtes Sulfat; 2. Isoconchinin, Nadeln (aus Aether), giebt die krystallisirten Salze $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4 + 8aq$ und $C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_2PtCl_6 + 3aq$; 3. Isocinchonidin bildet farblose, bei 235° schmelzende Blättchen; 4. Isocinchonin erstarrt strahlig-krystallinisch. — Die aus Hydroconchinin und concentrirter Schwefelsäure entstehende Sulfosäure, $C_{20}H_{25}N_2O_2 . HSO_3$, krystallisirt mit $5H_2O$ in zarten Nadeln. (Vergl. auch die vorangehenden Referate.)

Gabriel.

Neue Reactionen des Dichloräthers von Johannes Wislicenus (*Ann.* 243, 151—192). Dichloräther und Phenol reagiren unter Entwickelung von Salzsäure und Chloräthyl auf einander nach der Gleichung: $CH_2Cl . CHCl . OC_2H_5 + 3C_6H_5OH = 2HCl + C_2H_5OH + OH.C_6H_4.CH_2.CH(C_6H_4OH)_2$ (Isoleukorosolsäure oder Aethenyltriphenol), welches letztere sich durch Oxydation in einen der Rosol-

säure isomeren Farbstoff, Isorosolsäure, verwandeln lässt. Dem Phenol analog verhalten sich die übrigen später genannten Phenole mit Ausnahme des β-Naphtols. Die betreffenden Verbindungen, Derivate des Triphenylmethans, sind sämmtlich amorph und erst als rein anzusehen, wenn sie aus ihren Lösungen in Alkali durch Säure gefällt, in allen Fractionen dieselbe Zusammensetzung zeigen.

1. Dichloräther und Phenol (in Gemeinschaft mit H. Reinhardt; S. 153—165) wirken nach einiger Zeit von selbst auf einander ein; auf dem Wasserbade tritt in kürzester Zeit heftige, von starkem Aufschäumen begleitete Reaction ein, wobei Chlorwasserstoff und Chloräthyl entweichen. Wird Phenol vorwiegend angewandt, so ist das harzige Product in Alkalilauge völlig löslich, bei starkem Ueberschuss von Dichloräther dagegen ganz unlöslich. Aus den alkaliunlöslichen Producten liessen sich bestimmte chemische Körper nicht erzielen, dagegen wurde der alkalilösliche Körper durch wiederholtes Lösen in Alkali, Fällen mit Salzsäure und Abblasen mit Wasserdampf (zur Entfernung des Phenols) als röthliche, amorphe Masse gewonnen, welche in kochender Eisessiglösung mit Zink entfärbt wurde und durch Hineinfiltriren der Lösung in Wasser fast farblose Flocken lieferte. Letztere werden durch wiederholtes Lösen in Eisessig (unter Luftabschluss) und Ausfällen mit Wasser fast völlig aschenfrei, stellen im Kohlensäurestrom getrocknet ein geruch- und geschmackloses Pulver dar, ballen sich gegen 140° zusammen, werden unter Wasser aber schon bei 100° fadenziehend, lösen sich wenig in Aether, leicht in Alkohol, Aceton u. s. w., besitzen die Formel $C_{20}H_{18}O_3$ und sind als Aethenyltriphenol (Isoleukorosolsäure), $OH.C_6H_4.CH_2.CH(C_6H_4.OH)_2$, aufzufassen. Der Körper wird durch 20stündiges Kochen mit 5 Th. Essigsäureanhydrid in ein Triacetylproduct übergeführt, welches ein weissliches Pulver darstellt, sich nicht in Alkali, Wasser, Ligroïn, leicht in Aether, Alkohol u. s. w. löst. Wird das Aethenyltriphenol in Eisessig mit 1 Mol. Eisenchlorid 4—5 Stunden gekocht, so erhält man Isorosolsäure, $OH.C_6H_4.CH_2.C(C_6H_4OH).C_6H_4.O$, welche beim Eingiessen der Lösung in Wasser als braunrothe Fällung sich abscheidet, durch wiederholtes Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser gereinigt wird und sich leicht in heissem Alkohol, spurenweise in Aether löst. In eisessigsaurer Lösung mit Chromsäure versetzt, giebt Isoleukorosolsäure eine in allen Flüssigkeiten unlösliche, gelbbraune, chromhaltige Fällung.

2. Dichloräther und α-Naphtol reagiren nach Georg Zwanziger (S. 165—169) noch lebhafter als Dichloräther und Phenol, wobei Salzsäure, Wasser, Chloräthyl und, ausser alkaliunlöslichen Producten, alkalilösliches Trioxytrinaphtyläthan, $C_{32}H_{24}O_3$, entstehen, welches letztere ein weisses Pulver darstellt, an der Luft

bräunlichroth wird, mit Acetanhydrid in ein Triacetat (schneeweisse, schimmernde Nadeln) übergeht und auf analoge Weise wie das Phenolderivat durch Eisenchlorid zu einem braunrothen Farbstoff, $C_{32}H_{22}O_3$, oxydirt wird.

3. Dichloräther und β-Naphtol geben nach Georg Zwanziger (S. 169—171) unter sehr energischer Reaction dagegen einen chlorhaltigen Körper, $C_{22}H_{15}ClO$ ($= C_4H_8Cl_2O + 2C_{10}H_8O - HCl - H_2O - C_2H_5OH$, welcher dem mit Wasser ausgekochten, bräunlichen Reactionsproduct durch siedenden Alkohol entzogen wird, in farblosen, bei 174° schmelzenden Blättchen beim Erkalten der Lösung anschiesst, von Alkalien nur schwer gelöst und von Acetanhydrid nicht angegriffen wird.

4. Dichloräther und die Dioxybenzole von Max Siegfried (S. 171—192). Mit Hydrochinon und Brenzcatechin wurden pechartige, alkaliunlösliche Producte erzielt, nur aus Resorcin konnte eine alkalilösliche, trotz mehrfacher Reinigung noch orangefarbige Verbindung erhalten werden, deren letzte Fractionen die Formel $C_{20}H_{16}O_5$ besitzen, also etwa als ein anhydrisirtes Aethenyltriresorcin, $C_2H_3[C_6H_3(OH)_2]_3 - H_2O$, aufzufassen sind.

Um die Reaction zu mässigen, wurden bei den folgenden Versuchen die Dioxybenzole in Lösung mit dem Dichloräther zusammengebracht.

a) Wird *Resorcin* (33 g) in Benzol (900 g) gelöst und mit 14 g Dichloräther versetzt, so scheidet sich ein amorphes, hellröthliches Pulver ab, dessen Ausscheidung bei 72—76° in ½ Stunde vollendet ist. Die Substanz ist ziemlich in Wasser, sehr leicht in Alkalien, Alkohol, Aceton und Eisessig, schwierig in Alkalicarbonaten, nicht in Aether, Ligroïn etc. löslich, stellt Hexaoxytriphenyläthan (Aethenyltriresorcin) $C_2H_3[C_6H_3(OH)_2]_2$ dar, liefert mit Essigsäureanhydrid bei 170° ein Hexaacetylproduct (amorph leicht löslich in Aceton, Chloroform, Eisessig, Benzol, unlöslich in Alkohol und Aether etc.), und bei 85° ein Monoacetat (ockergelb, amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Eisessig, Benzol etc.). Wird letzteres mit Essigsäureanhydrid (10 Th.) 10 Stunden lang auf 200° erhitzt, so bildet sich ein zweites Hexaacetat, welches ebenso unlöslich ist wie das Monacetat. Durch Oxydation mit Eisenchlorid wird das Aethenyltriresorcin zu einem braunen Farbstoff $C_{20}H_{16}O_6$ (nach dem Trocknen schwer resp. nicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln) oxydirt, dessen Pentaacetat $C_{20}H_{11}(C_2H_3O)_5O_6$ einen braunen, in Aceton, Chloroform, Eisessig löslichen, in Wasser, Alkohol, Aether, Ligroïn etc. unlöslichen Körper darstellt. Durch Bromirung des Aethenyltriresorcins entstehen rothbraune Flocken von $C_{20}H_{10}Br_6O_6$ (nicht in Benzol, leicht in Alkohol, Aether etc. löslich), welche sich in ein Pentaacetat $C_{20}H_5Br_6(C_2H_3O)_5O_6$ (leicht in Aceton, Chloro-

form, Eisessig, nicht in Wasser, Alkohol, Aether löslich) überführen lassen.

b) *Brenzcatechin* (11 g) in 60 g Benzol mit 4.5 g Dichloräther giebt beim Verdunsten auf dem Wasserbade einen dunkelvioletten Syrup, welcher, sobald er zu steigen beginnt, mit Eisessig unter Zusatz von Zinkstaub gekocht wird; die Lösung filtrirt man in heisses Wasser, wobei hellgraue Flocken von Aethenyltribrenzcatechin $C_{20}H_{18}O_6$ ausfallen; dasselbe dunkelt an der Luft, löst sich in Alkohol, Aceton und Eisessig und liefert 1. mit Essigsäureanhydrid ein Hexaacetat $C_{20}H_{12}(C_2H_3O)_6O_6$ (fast weisse Flocken), 2. mit Eisenchlorid, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein Pentaaceta- $C_{20}H_{11}O_5(C_2H_3O)_5$ (dunkelbraune Flocken) und 3. mit Brom ein dunkelbraunes Hexabromproduct $C_{20}H_{10}Br_6O_6$, dessen Pentacetat ebenfalls braun und amorph ist.

c) *Hydrochinon* (33 g) in 80 g Essigäther mit 14 g Dichloräther versetzt und in analoger Weise behandelt, wie beim Brenzcatechin zuvor angegeben worden ist, giebt Aethenyltrihydrochinon $C_{20}H_{18}O_6$ in hellgrauen Flocken, welches durch Essigsäureanhydrid in ein Hexaacetat, durch Eisenchlorid in einen Farbstoff $C_{20}H_{16}O_6$ (tiefbraune Masse) und durch Brom in den neunfach gebromten Farbstoff $C_{20}H_7Br_9O_6$ (rothbraun) übergeht. — Verhalten einiger der beschriebenen Körper bei 100°. Vacuumtrockenes Aethenyltriresorcin $C_{20}H_{18}O_6$ geht im Luftstrom bei 100° unter Verlust von CH_2 in $C_{19}H_{16}O_6$ über, wobei der Kohlenstoff anscheinend als Ameisensäure austritt; die nämliche Erscheinung kommt den gebromten Farbstoffen des Resorcin- und Brenzcatechinkörpers zu, dagegen nicht dem Aethenyltribrenzcatechin und Aethenyltrihydrochinon und ferner nicht dem Aethenyltriresorcin zu, wenn es in seine unlösliche Modification (z. B. durch Fällen seiner wässrigen Lösung mittelst Salzsäure) übergegangen ist. — Aus Hydrochinon (3 g) und überschüssigem Dichloräther (10 g) wurde auf analoge Weise wie oben neben Harz ein alkohollöslicher Körper $C_{16}H_{13}ClO_4$ gewonnen. Gabriel.

Ueber einige Sulfinverbindungen und die Valenzen des Schwefels von Heinrich Klinger und Albert Maassen (I. Abth., *Ann.* 243, 193—218). »Die Sulfinjodide, welche durch Vereinigung von Alkylsulfid mit Alkyljodid entstehen, können entweder als Moleculaaddition oder als atomistisch constituirt aufgefasst werden: letzterenfalls bleibt noch zu entscheiden, ob in ihnen die 4 Valenzen des Schwefels unter einander gleich sind oder nicht. Wenn nun aus M_2S und AJ das nämliche Sulfinjodid M_2ASJ entsteht, wie aus MAS und MJ, so erscheint die Annahme molecularer Anlagerung ausgeschlossen und ebenso diejenige ungleicher Valenzen des Schwefels«. »Diese Schlussfolgerungen bleiben jedoch insofern noch

unsichere, als die Möglichkeit einer »Umlagerung« nie ausgeschlossen werden kann, wenn sich auch die Gefahr einer solchen durch Arbeiten bei niederen Temperaturen und Vermeiden complicirter Reactionen sehr verringern lässt«. Nun ist, wie Krüger (*Journ. pr. Chem.* [2] 14, 193) angiebt, das aus Diäthylsulfid und Jodmethyl entstehende Sulfinjodid $(C_2H_5)_2CH_3 . SJ$ mit dem aus Aethylmethylsulfid und Jodäthyl erhältlichen nicht identisch, sondern nur isomer. Daraus liess sich also schliessen, die 4 Valenzen des Schwefels seien nicht gleich. Da indess Krüger die Gefahr eines Austausches von Aethyl gegen Methyl bei der Darstellung der Sulfinjodide unterschätzt zu haben schien, so haben die Verfasser die Vereinigung der Sulfide mit den Jodiden theils nach Krüger's Vorschrift, theils unter anderen Bedingungen vorgenommen, und zwar derart, dass von den zur Untersuchung herangezogenen Derivaten der Sulfinjodide schliesslich ein jedes — mit Ausnahme der Sulfinjodide selbst — in 6 Proben verschiedenen Ursprungs vorlag, nämlich A) aus AeJ + MeJ: 1) unter 20°, 2) aus 1) durch Umkrystallisiren aus heissen Lösungsmitteln, 3) in der Wärme. B) aus Ae.Me.S + AeJ: 4) unter 20°, 5) aus 4) durch Umkrystallisiren aus heissen Lösungsmitteln, 6) in der Wärme. Im Gegensatz zu Krüger's Resultaten fanden die Verfasser folgendes: Die nach 1—5 erhaltenen Substanzen sind stets ohne weiteres mit einander identisch (= Diäthylmethylsulfinverbindungen); dagegen entstehen nach 6) ohne besondere Vorsichtsmaassregeln sehr oft unreine Producte. Dies zeigen Verfasser im I. Theil vorliegender Abhandlung; im II. Theil wird die Identität der Dimethyläthylsulfine (resp. ihrer Verbindungen) verschiedener Herkunft dargethan. Wir geben eine kurze Beschreibung der betr. Verbindungen: I. Diäthylmethylsulfinverbindungen. Ae_2MeSJ ist leicht in Wasser und Alkohol löslich, sehr hygroskopisch, schmilzt unter Zerfall wenig über 100°. $2\,Ae_2MeSJ . CdJ_2$ schmilzt unter Zerfall bei 159—160° (161—162°) und krystallisirt aus heissem verdünnten Alkohol in Nadeln. $Ae_2MeSJ . CdJ_2$ stellt lange, bei 74—75° schmelzende Nadeln dar. $Ae_2MeSJ . 2\,HgCl_2$ aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 98—99; $Ae_2MeSJ . 6\,HgCl_2$ gedrungene Krystalle vom Schmp. 203—204°. $2\,Ae_2MeSCl . PtCl_4$, orangerothe Krystalle, welche bei 185—200° (resp. 210° bei schnellem Erhitzen) schmelzen und dem monosymmetrischen System (Messungen s. i. Orig.) angehören. $Ae_2MeSCl . AuCl_3$, gelbe Nädelchen, bei 190—191° unter Zerfall schmelzend. II. Dimethyläthylsulfinverbindungen. Me_2AeSJ wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Aether als farblose, hygroskopische Nadeln oder Tafeln gefällt, welche bei 108—110° unter Zerfall schmelzen. $2\,Me_2AeSJ . CdJ_2$, aus Wasser in feinen, bei 179—180° unter geringer Gasentwicklung schmelzenden Nadeln.

$Me_2AeSCl . 2 HgCl_2$ Nädelchen vom Schmp. 118—119°, $Me_2AeSCl . 6 HgCl_2$ gedrungene Krystalle vom Schmp. 199—200°. $2 Me_2AeSCl . PtCl_4$ reguläre Krystalle, welche je nach den Bedingungen bei 212 bis 215°, 208°, 217—218° unter Schäumen schmelzen. $Me_2AeSCl . AuCl_3$, Nadeln, schmilzt unter Zerfall bei 240° resp. 243—244. Gabriel.

Ueber organische Fluorverbindungen von O. Wallach und Fr. Heusler (*Ann.* **243**, 219—244). Verfasser haben die von Wallach (*diese Berichte* XIX, Ref. 753) angegebene Darstellungsmethode von Fluorverbindungen, welche in der Zersetzung gemischter Diazoamidoverbindungen mittelst Flusssäure besteht, auf ihre Verwendbarkeit geprüft und eine Reihe von Fluorverbindungen bereitet, um an ihnen zu prüfen, in welcher Richtung die Eigenschaften der Verbindungen durch Einführung von Fluor beeinflusst werden. Fluorbenzol, C_6H_5F, wird nach der loc. cit. beschriebenen Methode in einer Ausbeute von 50 pCt. der theoretischen erhalten; als Nebenproducte treten Phenol, Phenyläther und eine feste, flüchtige Fluorverbindung auf. Das Fluorbenzol hat die Dichte $d\,{}^{20}_{4} = 1{,}0236$, erstarrt bei sehr niedriger Temperatur und zeigt die Brechungsexponenten für Li-, Na- und Th-licht bezw. 1.46291, 1.46773 und 1.47229. *p*-Fluornitrobenzol (vergl. auch loc. cit.) schmilzt bei 26.5°. *p*-Fluoranilin (loc. cit.) erstarrt bei sehr niederer Temperatur, bildet ein bei 150—151° schmelzendes Acetfluoranilid (Krystalle aus verdünntem Alkohol) und giebt, wenn es diazotirt und dann mit Piperidin gepaart wird, Fluorbenzol-*p*-diazopiperidid als weisse, krystallinische, zersetzliche Verbindung. Letztere setzt sich mit Flusssäure um zu *p*-Difluorbenzol, einer bei sehr niedriger Temperatur erstarrenden Flüssigkeit, welche die Dichte ca. 1.11 besitzt, wenig höher (87—89°) als Fluorbenzol siedet und demselben ähnlich riecht. *p*-Fluorchlorbenzol, aus dem Fluoranilin nach der Sandmeyerschen Reaction gewonnen, erstarrt bei starker Kälte, siedet bei 131° und hat die Dichte 1.226 bei 15° (darnach erscheint, im Vergleich zum Chlorbenzol, durch Einführung von Fluor das spec. Gew. erheblich erhöht aber gleichzeitig der Siedepunkt herabgedrückt). *p*-Fluorbrombenzol, analog der vorangehenden Verbindung dargestellt, scheint bei —15 bis —20° zu schmelzen, und siedet bei 152—153°. *p*-Fluorjodbenzol, aus dem Fluorbenzoldiazopiperidid bereitet, erstarrt bei starker Kälte, siedet bei 182—184° und giebt mit rauchender Salpetersäure Jod und Fluornitrobenzol. *p*-Fluorphenol, durch die Diazoverbindung erhalten, siedet bei ca. 186—188° und ist starr.

In *p*-Diaminen kann man eine Amidogruppe durch Halogen ersetzen: wird nämlich *p*-Phenylendiaminchlorhydrat mit 1 Mol. Natriumnitrit versetzt und dann in Piperidin gegossen, so fällt ein krystallinischer Niederschlag von $NH_2 . C_6H_4 . N : N . NC_5H_{10}$, welcher

mit Bromwasserstoff in Bromanilin übergeführt und durch Flusssäure in ähnlicher Weise zersetzt wird. — Die nachstehenden Halogenderivate des Pseudocumols wurden theils neu dargestellt, theils nur genauer untersucht, um eine Reihe in Bezug auf die Abstufung ihrer physikalischen Eigenschaften gut vergleichbarer Körper zu erhalten: Pseudo-Cumoldiazopiperidid (aus ψ-Cumidin), krystallisirt aus Alkohol in derben, bei 50° schmelzenden Krystallen, und zerfällt mit Halogenwasserstoffsäuren ungemein glatt in die entsprechenden Halogenderivate: Fluor-pseudocumol vom Schmp. 27°, Sdp. 174—175°, Chlorpseudocumol vom Schmp. 70—71°, Sdp. 213 bis 215°, Brompseudocumol vom Schmp. 72°, Sdp. 233—235°, Jodpseudocumol vom Schmp. 37°, Sdp. 256—258°, Pseudocumenol vom Schmp. 71—72°, Sdp. 234—235°. Das aus Benzidin erhältliche Diazopiperidid $C_{12}H_8.(N_2NC_5H_{10})_2$ (vgl. l. c.), welches aus Aceton in bräunlichen, gegen 177° schmelzenden Nadeln anschiesst, giebt mit Flusssäure zersetzt *p*-Difluordiphenyl, welches in alkohol- und ätherlöslichen, bei 88—89° schmelzenden Nadeln auftritt und bei 254 bis 255° siedet; als Nebenproduct bildet sich eine gegen 170° schmelzende, zwischen 310—320° siedende Verbindung ($C_6H_4Fl.C_6H_4O$?). —

Die Verfasser kommen zu dem Schlusse, dass die Wallach'sche Methode der Darstellung von Fluorverbindungen aus Diazoamidoverbindungen überall da gut verwendbar ist, wo letztere fest sind und wenigstens annähernd rein vorliegen. Die nämliche Methode ist zur Bereitung der Jodverbindungen in vielen Fällen zu empfehlen; für Chlor- und Bromderivate ist dagegen die Sandmeyer'sche Reaction bequemer, welche andrerseits für Gewinnung von Fluorverbindungen weniger brauchbar erscheint. — Um den Einfluss des Fluors auf die Eigenschaften organischer Verbindungen ersichtlich zu machen, haben Verfasser eine Anzahl von Tabellen zusammengestellt, aus denen sich folgendes ergiebt: 1) durch Eintritt von F statt H wird das spec. Gewicht nicht unwesentlich erhöht; 2) durch Einführung von F wird der Siedepunkt sehr wenig erhöht und zuweilen um etwas erniedrigt; 3) die Differenz im Siedepunkt zwischen J- und Br-Producten sowie zwischen Br- und Cl-Producten ist erheblich kleiner als die zwischen zugehörigen Cl- und F-Verbindungen. Verfasser kommen endlich zu dem Schlusse, dass F viel tiefer als Cl siedet und zu den sogenannten permanenten Gasen gehört. — Ueber die Festigkeit der Bindung des Fluors. Fluorbenzol wird in ätherischer Lösung durch mehrtägige Berührung mit Natrium in Diphenyl verwandelt, während Fluorbrombenzol nicht nachweislich Fluor verliert, sondern u. A. Difluordiphenyl liefert. Als Fluorbrom- und Fluorchlorbenzol zur Halogenbestimmung im Carius'schen Rohr auf 220—250° erhitzt wurden, fand sich noch Fluornitrobenzol vor. Demnach haftet Fluor fester als die anderen Halogene.

Gabriel

Ueber die Verbindungen des Phenylhydrazins mit einigen Ketonalkoholen von H. Laubmann (*Ann.* **243**, 244—248). Die Abhandlung enthält die ausführlicheren Beschreibungen der aus Benzoylcarbinol und Phenylhydrazin erhältlichen Verbindungen $C_{14}H_{14}N_2O$ (Benzoylcarbinolphenylhydrazin) und $C_{20}H_{18}N_4$ (Osazon des Benzoylcarbinols), über welche eine kurze Mittheilung bereits in *diesen Berichten* XX, 822 vorliegt. Nachzutragen ist, dass das Benzoylcarbinolphenylhydrazin $C_6H_5 . C(:N_2HC_6H_5) . CH_2OH$ mit 5 Th. Chlorzink auf 150—160° erhitzt, eine gelbe amorphe Verbindung $C_{14}H_{11}NO$ (Oxyphenylindol?) liefert, welche gegen 140° dunkel wird und bei 160—165° schmilzt. Das Osazon des Acetols, $C_{15}H_{16}N_4$, scheidet sich in gelben, schönen Blättchen aus, wenn man eine wässerige Acetollösung mit Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat versetzt und das zunächst ausgefallene ölige Hydrazon mit Alkohol und überschüssigem Hydrazin im geschlossenen Gefäss mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Der Körper ist unzweifelhaft mit dem von Pechmann (*diese Berichte* XX, 2543) aus Methylglyoxal und Nitrosoaceton dargestellten Körper identisch. Gabriel.

Ueber den Isodulcit von B. Rayman und J. Kruis (*Bull. soc. chim.* 48, 632). Nach den Ergebnissen der Untersuchung von W. Will über den Zucker aus Hesperidin und Naringin (*diese Berichte* XX, 1189) erschien es angezeigt auch den Zucker aus Quercitron auf Glucose zu untersuchen. Die Präparate der verschiedenen Krystallisationen und die nicht krystallisirbare Mutterlauge gaben mit Phenylhydrazin nur die eine bei 171° C. schmelzende Verbindung; eine Beimischung von Glucose ist daher nicht anzunehmen. Beim Erhitzen von Isodulcit mit rauchender Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohre konnte kein Methyljodid beobachtet werden, so dass also keine Beziehung zwischen Isodulcit und Methylarabinose zu bestehen scheint. Anilin löst sich leicht in einer concentrirten Lösung von Isodulcit. Die Lösung kann tagelang unverändert stehen bis Krystallisation beginnt und sich dann in wenigen Augenblicken vollendet. Die Krystalle schmelzen bei 118° und besitzen die Zusammensetzung $C_{12}H_{17}NO_4$. Da nach diesen Reactionen zu vermuthen war, dass der Zucker eine Carbonylgruppe enthalte, so wurde eine concentrirte Lösung derselben mit Cyanwasserstoff behandelt, doch konnte keine Nitrilverbindung dargestellt werden. — 100 Gewichtstheile Isodulcit entsprechend 87.3 Gewichtstheilen wasserfreiem Zucker reduciren aus alkalischer Kupferlösung 238.8 Gewichtstheile Kupfer. Das Rotationsvermögen einer wässerigen Lösung, welche in 100 ccm 15—30 g des wasserfreien Zuckers $C_6H_{12}O_5$ enthält, ist bei 20° $[\alpha]_0 = +9.3$. Als solche Lösungen durch Verdünnung stärker concentrirter dargestellt wurden, betrug das Rotationsvermögen der frisch

bereiteten Lösungen + 12.3° — + 13.0°; nach 12 Stunden war dieselbe normal geworden. Bei alkoholischen Lösungen nimmt das specifische Rotationsvermögen ab, in dem Maasse, als das Verhältniss zwischen Alkohol und Wasser zunimmt, und wird von einem gewissen Punkte an negativ. Ueber die Ursache dieses Verhaltens wird von dem Verfasser eine Hypothese aufgestellt. Schertel.

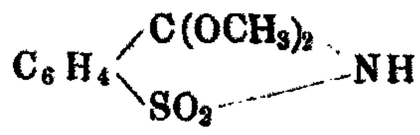
Ueber die Zersetzung der Diazoverbindungen. II. Ueber das Verhalten der Salze des Diazobenzols und der drei Diazotoluole gegen Alkohol von Ira Remsen und W. R. Orndorff (*Americ. Chem. Journ.* IX, 387–399; siehe auch *diese Berichte* XIX, Ref. 837). Diazobenzolnitrat wurde mit absolutem Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt Die Zersetzung begann bereits zwischen 50 und 60° und wurde schliesslich auf dem kochenden Wasserbade vollendet. Keine Spur Aldehyd konnte beobachtet werden. Im ganzen wurden 265 g des trockenen Nitrates zersetzt und als Zersetzungsproducte 42 g Phenetol, 5 g Benzol, 20 g *o*-Nitrophenol und 10 g Dinitrophenol gewonnen. Ausserdem wurde eine beträchtliche Menge einer theerigen Masse erhalten, aus welcher Verbindungen mit bestimmten Eigenschaften nicht abgeschieden werden konnten. Die Zersetzung dieser Diazoverbindung mit Alkohol verläuft sonach zum grossen Theile analog der Zersetzung mit Wasser: $C_6H_5 . N_2 . NO_3 + C_2H_5 . OH = C_6H_5 . OC_2H_5 + N_2 + HNO_3$. Die Entstehung des *o*-Nitrophenols stellt sich dar als eine Ausscheidung von Stickstoff und eine moleculare Umlagerung ohne Dazwischentreten von Wasser: $C_6H_5 . N_2 . NO_3 = C_6H_4 . NO_2 . OH + N_2$. Dafür spricht auch die Zersetzung, welche Diazobenzolnitrat durch Erwärmen in sorgfältig getrocknetem Toluol erleidet. Man erhält in diesem Falle nur *o*-Nitrophenol, aber keine Spur von *p*-Nitrophenol und Dinitrophenol. — Geschah die Zersetzung in 50 pCt. Alkohol, so bildete sich weniger Phenetol jedoch mehr Nitrophenole als bei den Versuchen mit absolutem Alkohol. Benzol entstand fast gar nicht. Diazobenzolsulfat in absolutem Alkohol erwärmt, lieferte Phenetol — fast 40 pCt. — und Benzol — etwa 1.5 pCt. —. Der Siedepunkt des Phenetols wurde bei 170° gefunden, das spec. Gew. desselben = 0.973 bei 15°. Durch rauchender Salpetersäure wird es leicht in das bei 86—87° schmelzende Dinitrophenetol übergeführt. Wird Diazobenzolsulfat in Toluol mit der Vorsicht erwärmt, dass die Temperatur 50° nicht übersteigt, so scheidet sich allmälich ein bräunliches schweres Oel ab. Das aus demselben erhaltene Kaliumsalz wurde mit Benzoylchlorid auf 140—150° erhitzt und nach dem durch Abdampfen das überschüssige Benzoylchlorid und durch Aether die Benzoësäure entfernt waren, mittels Chlorbaryumlösung in ein Barytsalz übergeführt, welches die Eigenschaften des von Engelhardt und Latschinoff be-

schriebenen Benzoyl-*p*-phenolsulfonsauren Baryums besass. Sonach erfolgt die Zersetzung des Diazobenzolsulfats in Toluol unter Bildung von *p*-Phenolsulfosäure nach dem Schema $C_6H_5 . N_2 . O . SO_3H = C_6H_4 . OH . SO_3H + N_2$. — Zersetzung von *o*-Diazotoluolsulfat mit Alkohol. Das hauptsächliche Zersetzungsproduct war *o*-Kresoläthyläther (30 pCt.). Aldehyd trat nicht auf, ebensowenig konnte Toluol beobachtet werden. Als der Versuch mit *p*-Diazotoluolsulfat angestellt wurde begann die Zersetzung bei 75° und der Geruch von Aldehyd war sofort zu bemerken. Als Zersetzungsproducte wurden Toluol und *p*-Kresoläthyläther nachgewiesen. *m*-Diazotoluolsulfat zersetzte sich mit Alkohol sehr rasch unter Bildung des *m*-Kresoläthyläthers, welcher durch Kaliumpermanganat leicht in *m*-Aethoxybenzoësäure (Oppenheim und Pfaff, *diese Berichte* VIII, 887) übergeführt wurde. Aldehyd wurde nicht beobachtet. Schertel.

Ueber die Darstellung der Orthosulfobenzoësäure von R. N. Brackett und C. W. Hayes (*Americ. Chem. Journ.* 9, 399—406). Es wird empfohlen durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Toluol nach dem Vorgange von Claesson und Wallin (*diese Berichte* XII, 1848) das Chlorid der Toluolsulfosäure und aus diesem durch Mischen mit der erforderlichen Menge Ammoniumcarbonat das Amid darzustellen. Dieses wird mit Kaliumpermanganat oxydirt, die Lösung mit Salzsäure nahezu neutralisirt und auf etwa ein Fünftel des ursprünglichen Volumens eingedampft. Beim Abkühlen scheidet sich fast die gesammte Menge der Parasulfobenzoësäure aus, während das Sulfinid gelöst bleibt und durch starke Salzsäure gefällt wird. Dasselbe wird durch Eindampfen mit Salzsäure auf dem Wasserbade in die Orthosulfobenzoësäure übergeführt. Dieselbe ist in der doppelten Menge kalten Wassers löslich, schwerlöslich in absolutem Alkohol, fast unlöslich in Aether. Sie schmilzt erst über 250° und krystallisirt im orthorhombischen Systeme. Schertel.

Untersuchungen über die Sulfinide. VI. Ueber die Aether des Benzoësäuresulfinides von R. N. Brackett (*Americ. Chem. Journ.* 9, 406—410). Der Methyläther wird durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Kalium- oder Silbersalz des Sulfinides dargestellt. Er krystallisirt in langen flachen Nadeln, die bei 131—132° schmelzen. Wird das Silbersalz mit Aethyljodid behandelt, so erhält man zwei Verbindungen, welche beide in scharfen, schwach glänzenden Nadeln krystallisiren. Die eine schmilzt bei 83—84° und ist vermuthlich der Aethyläther der *o*-Sulfaminbenzoësäure, die andere der Aether des Sulfinides, schmilzt bei 93—94°. Wird das Benzoylsulfinid mit Phosphorpentachlorid gemischt und auf dem Wasserbade auf 90—100° erhitzt, so entsteht eine halbflüssige Masse, welche bei der Behandlung mit Methylalkohol Krystalle ausscheidet. Dieselben werden durch

Umkrystallisiren aus Methylalkohol in ein schwerer lösliches bei 330° schmelzendes Product und in ein leichter lösliches bei 125—126° schmelzendes zerlegt. Das erstere ist eine Säure, die nicht näher untersucht wurde, dem anderen, welches bereits von Bunsen und Palmer beobachtet worden ist, kommt nach dem Verfasser die Formel



zu. Es entsteht vermuthlich durch Einwirkung von Methylalkohol auf das Chlorid $C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2\\SO_2\end{matrix}>NH$. Durch Kochen mit Wasser und Baryumcarbonat wird es in das Barymsalz des Benzoësäuresulfinides umgewandelt. Schertel.

Beiträge zur Kenntniss der Sulfonsäure von R. Otto und W. Otto (*Journ. prakt. Chem.* 36, 401—432). Monophenylsulfonaceton, $CH_3.CO.CH_2.SO_2.C_6H_5$, durch Digestion einer alkoholischen Lösung von benzolsulfonsaurem Natron mit Chloraceton dargestellt (*diese Berichte* XIX, 1641) besitzt den Charakter eines Ketons, indem es sich mit Natriumbisulfit, Ammoniak, Hydroxylamin, Phenylhydrazin unter Wasseraustritt zu krystallisirten Verbindungen vereinigt. Mit 2 Mól. Thiophenol vereinigt es sich unter Wasseraustritt zu einer gleichfalls krystallisirten Verbindung, wenn man das Gemisch beider mit einem Strom von Salzsäuregas behandelt. Mit Cyanwasserstoff bildet es kein Cyanhydrin; von Permanganat wird es zu Essigsäure, Kohlensäure und Benzolsulfosäure oxydirt; von Natriumamalgam zu Isopropylalkohol und Benzolsulfinsäure, von Zink und Salzsäure bis zu Benzolsulfhydrat reducirt. Alkoholische Kalilauge spaltet es in Methylphenylsulfon und Essigsäure. In einer Benzollösung mit 1 Mol. Brom bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht wird, das Phenylsulfonaceton leicht in das Phenylsulfonbromaceton, $CH_2.Br.CO.CH_2.SO_2.C_6H_5$, Schmp. 96°, verwandelt; der Eintritt eines zweiten Atoms Brom erfolgt langsamer, aber auch bei gewöhnlicher Temperatur. Digerirt man die alkoholische Lösung des Phenylsulfonbromacetons mit benzolsulfinsaurem Natron, so entsteht das Diphenylsulfonaceton $CO(CH_2.SO_2.C_6H_5)_2$ (vergl. *diese Berichte* loc. cit.), welches von alkoholischer Kalilauge in Methylphenylsulfon und phenylsulfonessigsaures Kali gespalten wird. Auch das Diphenylsulfonaceton verbindet sich mit Ammmoniak, Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Thiophenol unter Wasseraustritt zu krystallisirten Verbindungen. Das Phenylsulfondibromaceton, Schmp. 113—114° wird von 1 Mol. benzolsulfinsaurem Natron unter Zutritt von Wasser in Phenylsulfonbromaceton, Benzolsulfosäure und Bromnatrium; von 2 Mol. in Diphenylsulfonaceton, Benzolsulfosäure und Bromnatrium

gespalten; ein Diphenylsulfonbromaceton entsteht nicht. *p*-Tolylsulfonaceton, Schmp. 51°; *p*-Tolylsulfonbromaceton, Schmp. 130°; Di-*p*-tolylsulfonaceton, Schmp. 152°, verhalten sich wie die Phenylverbindungen. Tolylsulfonphenylsulfonaceton, aus beiden Monobromsulfonacetonen und benzol- resp. *p*-toluolsulfinsaurem Natron dargestellt, schmilzt bei 112°. — Das Silbersalz der oben erwähnten Phenylsulfonessigsäure $C_6H_5 . SO_2 . CH_2 . CO_2H$ liefert bei der trocknen Destillation kein Diphenylsulfonaceton, sondern fast nur Methylphenylsulfon, Schmp. 88—89°. Krystallwasserhaltige Salze der Säure lassen sich nicht entwässern ohne Bildung von Methylphenylsulfon. Die freie Säure zerfällt bei höherer Temperatur glatt in Kohlensäure und Methylphenylsulfon; diese Producte entstehen auch beim Erhitzen der Ester. Homologe des Methylphenylsulfons entstehen dabei nicht.

Schotten.

Zur Kenntniss der Disulfone der Formeln $R^{II} R'_2 (SO_2)_2$ und $R^{II}_2 (SO_2)_2$ von R. Otto und R. Casanova (*Journ. pr. Chem.* **36**, 433—451). Für die Michael und Adair'sche Auffassung (*diese Berichte* X, 582 und XI, 116), dass in den Sulfonen die Alkyle direct mit dem sechswerthigen Schwefel verbunden seien, spricht die von den Verfassern ermittelte Thatsache, dass das aus äthylsulfinsaurem Natron und Bromäthylen dargestellte Aethylendiäthylsulfon mit dem aus äthylensulfinsaurem Natron und Bromäthyl hergestellten identisch ist. Das Aethylendiäthylsulfon $C_2H_4(SO_2C_2H_5)_2$ krystallisirt aus Weingeist in farblosen Nadeln, die bei 136—137° schmelzen und bei hoher Temperatur ohne Zersetzung flüchtig sind (vgl. Beckmann, *Journ. pr. Chem.* **17**, 469). Die Aethylendisulfinsäure, welche im freien Zustand nicht beständig ist, wurde durch Behandlung von Aethylensulfonchlorid mit Zinkstaub und Wasser dargestellt. Ihr Zinksalz in Wasser etwas löslich, krystallisirt wasserfrei; das Natriumsalz mit 4 Mol. aq. Das Aethylendiäthylsulfon wird von Zink und Salzsäure nicht angegriffen, von Natriumamalgam unter Bildung von Alkohol und äthylsulfinsaurem Salz reducirt. Heisse Kalilauge verwandelt er ganz allmählich in Aethylsulfonäthylalkohol; Ammoniak scheint ein Diäthylsulfonäthylamin zu bilden. Das Aethylendimethyldisulfon $C_2H_4(SO_2CH_3)_2$ krystallisirt aus heissem Wasser und Alkohol in glänzenden Schüppchen, Schmp. 190°; das Aethylendipropyldisulfon schmilzt bei 155°. — Diäthylendisulfon, $C_2H_4(SO_2)_2C_2H_4$, von Crafts (*Ann. Chem.* **125**, 124) durch Oxydation von Diäthylendisulfid gewonnen, wurde aus äthylendisulfinsaurem Natron und Bromäthylen hergestellt. *m*-Phenylendiäthyldisulfon, aus benzoldisulfinsaurem Kali und Bromäthyl hergestellt, bildet farblose, bei 142° schmelzende, heisser Kalilauge gegenüber vollkommen beständige Tafeln; *m*-Phenylenäthylendisulfon, mit

Hülfe des ersteren Salzes und Aethylenbromid dargestellt, bildet kleine in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche, aus heisser concentrirter Salpetersäure umkrystallisirbare Krystallkörnchen. Schotten.

Ueber gechlorte Ameisensäuremethyläther und verwandte Körper von W. Hentschel (IV. Abth. *Journ. f. prakt. Chem.* 36, 468—480). Der in *diesen Berichten* XX, Ref. 551 beschriebene Körper $C_4H_3Cl_5O_4$ wird jetzt als Trichlormethyldichloroformiat, als ein Derivat der hypothetischen Diameisensäure $C_2H_4O_4$ aufgefasst. Mit trockenem Natriumacetat (5 Mol.) setzt sich das Trichlormethyldichloroformiat (1 Mol.) um unter Bildung des von Butlerow aus Methylenjodid und Silberacetat dargestellten Methylendiacetats, Essigsäure, deren Anhydrid, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Natriumchlorid; unter der Einwirkung des Aluminiumchlorids zerfällt es in Kohlensäure, Methylenchlorid und Chloroform; mit Anilin und Wasser liefert es dicarbanilsaures Trichlormethyl, $C_4H_3Cl_3O_4(NH.C_6H_5)_2$, einen krystallisirten, bei 45° schmelzenden, stechend riechenden Körper; leicht löslich in Aether und auf diese Weise von mitentstehendem Carbanilid zu trennen. Für den loc. cit. erwähnten, bei 180° siedenden Körper $C_8H_9Cl_7O_8$ ist jetzt die Zusammensetzung $C_6H_7Cl_5O_6$ ermittelt worden (s. a. *diese Berichte* XX, 631 u. 791). Schotten.

Studien über Diastase von C. J. Lintner (II. *Journ. f. prakt. Chem.* 36, 481—498). Neue Versuche haben dem Verfasser die früher gemachte Beobachtung, dass die Anwendung von Bleiessig zur Reinigung der Diastase nicht geeignet ist, bestätigt; entgegen der Ansicht von Löw (*diese Berichte* XX, 528). Weizenmalz ist bezüglich des Gehaltes an Diastase dem Gerstenmalz mindestens gleichzustellen. Die aus Weizenmalz nach dem in *diesen Ber.* XIX, 842 angegebenen Verfahren dargestellte Diastase ist mit der aus Gerstenmalz gewonnenen identisch. Freie Säuren und Alkalien, ebenso die Salze schwerer Metalle hemmen oder heben die Wirkung der Diastase auf; Chloralkalien und Chlorcalcium sind in geringer Concentration (bis 0.4 pCt.) ohne Einfluss, in Concentrationen von 4—8 pCt. wirken die Alkalisalze entschieden günstig. Durch Erwärmen mit Wasser wird das Fermentativvermögen der Diastase je nach der Temperatur mehr oder weniger herabgedrückt und zwar umsomehr, wenn keine Stärke zugegen ist. Bei 50° können mit den kleinsten Diastasemengen die grössten Stärkemengen verflüssigt werden. Bis zu 70° erfolgt die Verflüssigung um so rascher, je höher die Temperatur ist. Je höher die Temperatur, desto mehr Diastase muss zur Verflüssigung verwendet werden. Durch Einwirkung von Diastase auf Stärke bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich auf leichte Weise krystallisirte Maltose gewinnen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass in der Gerste ein Ferment vorkommt, welches

die Stärke zwar nicht zu lösen, aber zu verzuckern vermag; im Malz konnte nur die gleichzeitig lösende und verzuckernde Diastase aufgefunden werden. Vielleicht ist jenes Ferment der Gerste die Stammsubstanz der Malzdiastase.

Schotten.

Ueber Minjak Tengkawang, ein aus Borneo stammendes festes Pflanzenfett von A. C. Geitel (*Journ. f. prakt. Chemie* 36, 515—518). Das unter dem Namen Borneo-Talg in den Handel kommende Fett stammt aus einer Anzahl von Pflanzen aus der Familie der Dipterocarpeen, vorzugsweise aus Shorea stenoptera; es wird aus den, in einer harten holzigen Nuss liegenden Samenlappen ausgepresst. Das Fett hat eine hellgrüne Farbe, die an der Luft durch gelb in weiss übergeht. Consistenz, Geruch und Geschmack sind die der Cacaobutter. Es besitzt krystallinisch-körnigen Bruch mit eingestreuten Stearinsäurenadeln; bei 35—36° beginnt es zu schmelzen, bei 42° ist es flüssig und erstarrt dann nur langsam wieder. Die Menge von Beimengungen betrug in den untersuchten Proben nur 0.5 pCt., freie Fettsäuren, auf Stearinsäure berechnet, 9.5—10 pCt. Der Erstarrungspunkt des durch Verseifen des Fettes gewonnenen Fettsäuregemisches war 53.5—54°; das Molecalargewicht ca. 283.7. Flüchtige Fettsäuren waren nur in Spuren vorhanden; die nicht flüchtigen bestanden zu 66 pCt. aus Stearinsäure, zu 34 pCt. aus Oelsäure.

Schotten.

Ueber einige Substanzen im Holz des Teak(Theka)-Baums, vorläufige Mittheilung von R. Romanis (*Chem. Soc.* 1887, I, 868—871). Mit Alkohol oder Chloroform lässt sich ein Harz extrahiren, aus welchem beim Erhitzen ein Körper sublimirt, der, aus Alkohol umkrystallisirt, die Zusammensetzung $C_{18}H_{16}O_2$ besitzt und ein Chinon zu sein scheint.

Schotten.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, 7. Februar 1888.

Allgemeine Verfahren. Adolf Jolles in Berlin. Verfahren zum Bleichen und Oxydiren von Flüssigkeiten durch mangansaures Blei. (D. P. 41348 vom 28. October 1886, Kl. 12.) Das mangansaure Blei, welches durch Fällung einer Lösung von essigsaurem Blei mit mangansaurem Kali in Form eines chokoladenbraunen Pulvers erhalten wird, wird mit Wasser zu einem Brei verrieben und der zu behandelnden, bis zum Kochen erhitzten und darin erhaltenen Flüssigkeit so lange zugesetzt, bis sie entweder völlig oxydirt oder genügend entfärbt ist. Das mangansaure Blei wird dabei zu manganigsaurem Blei reducirt, welches ebenfalls vollständig unlöslich ist. Durch Erhitzen an der Luft oder unter Mitwirkung überhitzten Wasserdampfes wird dasselbe wieder in mangansaures Blei verwandelt.

Leonhard Wollheim in Wien. Verfahren und Apparat zur Trennung nichtelektrolysirter Stoffe von einem Bestandtheil elektrolytisch zersetzter Stoffe in Lösungen. (D. P. 41714 vom 22. August 1886.) Zur Trennung gelöst bleibender Ionen von gelöst bleibenden Nichtelektrolyten, wenn dieselben wegen der Verschiedenheit ihrer Menge und ihrer Löslichkeit nur von einer ungleich grossen Menge des Lösungsmittels aufgenommen werden können, wird der einen und der anderen Elektrodenseite jene entsprechend verschieden grosse Menge des gemeinsamen Lösungsmittels zugeführt. Dies geschieht in der Weise, dass die zu zerlegende Flüssigkeit continuirlich in ein Reservoir, welches zwei Abflusskanäle mit verschieden grosser Austrittsöffnung besitzt, geleitet und darin auf constantem, dem gewünschten hydrostatischen Drucke entsprechenden Niveau erhalten wird. Zunächst den Abzweigungsstellen dieser Kanäle sind die beiden Elektroden angebracht. Um mittelst eines und desselben Apparates verschiedene Gemenge oder Verbindungen zerlegen, sowie auch, um den während der Arbeit eintretenden Veränderungen Rechnung tragen zu können, sind die Ausflussöffnungen der Abflusskanäle verstellbar. Das Verfahren soll u. A. zur Trennung von Zucker und Aetzkali dienen.

Apparate. L. Wulff in Gadebusch. Neuerung an Krystallisationsgefässen. (D. P. 41347 vom 14. August 1886, Kl. 12.) Die Gefässe haben Seitenwandungen und Deckel, welche mit schlechten Wärmeleitern versehen sind und durch welche hindurch Stäbe von konischer Form, sogen. »Kühlstacheln« in das Innere der betreffenden Lösungen hineinragen. Um das Ansetzen von Krystallen am Boden zu verhindern, wird derselbe in irgend einer Weise geheizt. Die Kühlstacheln ragen mit ihrem freien Ende ein Stück in die Luft oder in einen besonderen Kühlmantel. An Stelle der Stacheln können auch horizontale oder vertikale Kühlplatten verwendet werden oder Luftcirculationsröhren gehen senkrecht durch die Krystallisationsgefässe hindurch. Oder unten verschlossene Kühlröhren tauchen durch den Deckel hindurch von oben her in die Lösungen ein; dieselben sind dann aufsen ebenfalls mit kleinen Kühlstacheln versehen. Zur besseren Kühlung dieser Röhren führt ausserdem ein seitlich in dieselben eintretendes enges Rohr kalte Luft bis auf den Boden derselben.

Anton Köllner in Neumühlen bei Kiel. Filter- bezw. Auslaugepresse. (D. P. 39671 vom 14. November 1886, Kl. 12.) An einen mit seitlichen Zuführungsstutzen versehenen, oben offenen Pumpencylinder ist unten eine Haube zur Aufnahme des Filtermaterials angeschraubt oder mittelst eines Bügelverschlusses befestigt. Der seitliche Zuführungsstutzen des Pumpencylinders hat ein nach innen sich öffnendes Ventil, welches beim Hochziehen des Kolbens die zu filtrirende oder Auslaugeflüssigkeit in den Pumpencylinder treten lässt. Beim Niedergange des Kolbens schliesst sich das Ventil und die Flüssigkeit wird durch das Filter- oder auszulaugende Material gepresst. Ist sämmtliche Flüssigkeit in den Pumpencylinder eingeführt, so wirkt bei weiterem Pumpen die durch das Ventil eingesaugte Luft als Druckmedium, durch welches auch die letzten Mengen Flüssigkeit aus dem Filter- bezw. auszulaugenden Material ausgepresst werden, worauf dasselbe durch Lösen der Haube aus der Presse entfernt wird.

Anton Köllner in Neumühlen bei Kiel. Filtrir- bezw. Auslaugepresse. (D. P. 41355 vom 25. März 1887, Kl. 12.) Zusatz zum Patent 39671 vom 14. November 1886.) Die an den Pumpencylinder angesetzte Haube ist mit einem seitlichen Ansatz zur Aufnahme des Filtermaterials versehen, welches mittelst einer Schraubvorrichtung zusammengepresst wird und durch welches jetzt die Filtration von unten nach oben stattfindet. Das Filtrat läuft durch ein an den Ansatz oberhalb der Filterschicht angebrachtes Seitenrohr ab.

Metalle. C. L. R. E. Menges im Haag. Verfahren zur Reduction oder Dissociation von Verbindungen mittelst elektrischer Glühhitze. (D. P. 40354 vom 16. Januar 1886, Kl. 12.) Die betreffenden Verbindungen, namentlich Metalloxyde, Carbonate,

Phosphate, Borate oder Silicate werden im zerkleinerten Zustande unter Hinzufügung eines geeigneten Elektricitätsleiters wie Kohle bezw. eines geeigneten Bindemittels in feste zusammenhängende, die Elektricität gut leitende Körper von passender Form, z. B. Stäbe gepresst und wie die künstlichen Kohlenelektroden der Bogenlichtlampe, jedoch unter Luftabschluss zum Glühen gebracht. Der zur Ausführung des Verfahrens geeignete Apparat ist denn auch ähnlich einer Bogenlichtlampe, nur taucht die obere durch Mechanismus bewegte, aus dem zu reducirenden Material hergestellte Elektrode durch den Deckel eines aus feuerfestem Material hergestellten Tiegels, durch dessen Boden eine einfache Kohlenelektrode ihr entgegen ragt. Soll die Reduction unter Druck vorgenommen werden, wie dies namentlich bei den Oxyden leicht flüchtiger Metalle angebracht erscheint, so wird der ganze Apparat in einen luftdicht verschlossenen Kessel eingesetzt, welcher die nöthigen Armaturen, wie Sicherheitsventil, Manometer, Ein- und Auslässe der Gase, besitzt.

Carlos Stolp in Santiago de Chile. Verfahren zur Herstellung unzerbrechlicher, die Elektricität gut leitender Platten aus Kupferstein oder ähnlichem Material. (D. P. 40434 vom 21. November 1886, Kl. 40.) In die Formen, in welche der flüssige Kupferstein oder ähnliche Materialien behufs Bildung von Steinplatten für den elektrolytischen Kupfergewinnungsprocess gegossen werden muss, wird ein grobmaschiges Drahtnetz so eingelegt, dass beim Eingiessen der flüssigen Masse das Drahtnetz der Steinplatte einverleibt ist und nur an einer Seite mit seinen Fäden hervorragt, mittelst deren es sodann an dem elektrischen Leiter befestigt wird. Ist der Kupferstein nicht zu brüchig, so genügen 5—6 Maschen der Länge nach über eine Steinplatte von 1 m Länge und 0.5 m Breite vertheilt, um die Platte vor dem Auseinanderfallen zu schützen. Die Drahtmaschen bedingen gleichzeitig eine bessere Vertheilung der Leitung des elektrischen Stromes. Dem Werthe der Leche entsprechend, wird das Drahtnetz aus Eisen- oder Kupferdraht gefertigt.

J. J. und R. Crooke in New-York, V. St. A. Verfahren zur Gewinnung der Edelmetalle aus Kupfersteinen und diesen analog zusammengesetzten Kupfererzen. (D. P. 39920 v. 14. December 1886, Kl. 40.) Die geschmolzenen kupferhaltigen Massen werden mit geschmolzenem Blei und letzteres mit metallischem Eisen in Berührung gebracht; das letztere darf mit der Kupferstein- oder Erzmasse nicht in Berührung gebracht werden. Der Schwefel des Kupfersteins soll dann ebenso schnell, wie er in das Blei tritt, von diesem an das Eisen abgegeben werden. Das gebildete Schwefeleisen soll durch das Bleibad und den Stein nach oben steigen und die Edelmetalle sollen sich mit dem Blei legiren.

J. Webster in Hally Wood bei Birmingham. Metalllegirung. (D. P. 40316 vom 12. Juni 1886.) Es wird zunächst eine Grundlegirung aus 200 Theilen Kupfer, 80 Theilen Zinn und je 10 Theilen Aluminium und Wismuth zusammengeschmolzen. Zu 4½ Theilen dieser Grundlegirung giebt man 164 Theile Kupfer, 70 Theile Nickel und 61½ Theile Zink; zur Erleichterung des Zuammenschmelzens ist der Zusatz eines geeigneten Flussmittels erforderlich.

M. M. Bair in Paris. Neuerung an Flammöfen. (D.P.40315 v. 5. Juni 1886, Kl. 40.) Der Herdraum zwischen Feuerbrücke und Fuchswand ist durch eine horizontale mit vertikalen Durchgangskanälen versehene Scheidewand in eine obere und untere Kammer getheilt. Die Feuergase treten zunächst in die obere Kammer und von dort durch die senkrechten Durchlässe der Scheidewand in die untere Kammer, wobei eine vollständige Verbrennung und eine gleichmässige Vertheilung der Hitze auf die in der unteren Kammer aufgeschichteten Substanzen erzielt werden soll. Wird die Feuerung vom Herdraum abgesperrt, so giebt die stark geheizte Zwischenwand ihre Wärme nachträglich ab und kann dann der Ofen auch als Muffelofen verwendet werden.

Hermann Herberts in Barmen. Neuerung in dem Verfahren, Kiesabbrände zur Verhüttung auf Eisen geeignet zu machen. (D. P. 41333 vom 6. Mai 1887, Kl. 40. Zusatz zum Patent 38780 vom 31. August 1886[1].) Um die Condensation des nach dem Hauptpatent zur Entschwefelung und Entzinkung der Kiesabbrände benutzten Wasserdampfes zu verhindern und zwecks Erzielung concentrirterer Vitriollaugen, werden die Kiesabbrände vor und während des Auslaugens mit heisser Luft oder Sauerstoff behandelt; gleichzeitig soll hierdurch die Oxydation etwa vorhandenen Schwefelzinks beschleunigt werden. Um das in den Kiesabbränden vorhandene Zinkoxyd auszuscheiden, werden dieselben am besten unter Druck mit Lösungen von Eisenchlorür, Bisulfat oder ätzenden Alkalien oder mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Bei Anwendung von Eisenchlorür resultiren Chlorzink und Eisenoxyde, bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure oder Bisulfat, Zinksulfat und event. Natriumsulfat.

Alkalien. Leberecht Tralls in Schellenken bei Dux, Böhmen. Verfahren zur Darstellung ammoniakhaltiger Producte bezw. Ammoniakalaun. (D. P. 41352 vom 27. Januar 1887, Kl. 75.) Abfallbrennmaterialien oder den bei der Alaunfabrication zur Verwendung kommenden Roherzen wird ca. 10 pCt. Gyps hinzugesetzt, worauf dieselben dem Röst- oder Brennprocesse überlassen werden. Nach dem Erkalten der Rückstände werden dieselben

[1]) Diese Berichte XX, 3, 178.

ausgelaugt, und die Lauge wird soweit eingedampft, dass sie beim Erkalten erstarrt. Diese Masse wird entweder direct als ammoniakhaltiges Product zu Düngezwecken verwendet, oder aber man gewinnt durch Krystallisation reinen Ammoniakalaun.

Schüchtermann und Kremer in Dortmund. Rühr- und Transportvorrichtung an Sodacalciniröfen. (D. P. 41349 vom 2. November 1886, Kl. 75.) Der Ofen besteht aus mehreren Halbcylindern, die in einer gemeinschaftlichen Einmauerung so hintereinander liegen, dass die darin rotirenden Transportschaufeln die zu calcinirende Masse aus einem Cylinder in den anderen werfen, so dass dieselbe allmählich den ganzen Ofen passirt. Mit den Transportschaufeln eines jeden Halbcylinders ist eine Rührvorrichtung der Art in Verbindung gebracht, dass beide entweder in entgegengesetzter Richtung oder in gleicher Richtung mit verschiedener Geschwindigkeit rotiren.

Niel Mathieson und Josef Hawliczeck in Liverpool. Neuerung bei dem Verfahren zur Darstellung von Natriumbicarbonat und Natriumcarbonat aus der Rohsoda oder deren Lauge von dem Leblanc-Sodaprocess oder aus rohem Schwefelnatrium oder aus dem rohen Natriumbicarbonat des Ammoniaksodaprocesses. (D. P. 41985 vom 7. Januar 1887, Kl. 75.) Zur Auflösung der Rohsoda bezw. des rohen Schwefelnatriums wird eine Salzsoole von 16 — 19 pCt. Chlornatriumgehalt verwendet und dann durch Einleiten von Kohlensäure reines Natriumbicarbonat ausgefällt. Dasselbe wird mit nur soviel Wasser gewaschen, als Wasser bei der Bildung des Bicarbonats der Soole entnommen war, so dass nach Vereinigung der Mutterlauge mit dem Waschwasser eine Soole von annähernd gleicher Stärke wie zu Anfang behufs neuer Verwendung resultirt. Bei Verarbeitung von rohem Ammoniumbicarbonat wird dasselbe durch Kochen mit Salzsoole gelöst, wobei ein Theil der Kohlensäure entweicht und Verunreinigungen, wie Eisenoxyd und Thonerde, gefällt werden. Darauf wird durch Einleiten von Kohlensäure in die geklärte Lösung von neuem das Bicarbonat ausgeschieden. Anstatt die festen Rohstoffe in der Salzsoole aufzulösen, können auch Lösungen derselben mit der Soole vermischt werden; ferner kann an Stelle von Natriumchloridlauge auch solche von Natriumsulfat von gleicher Stärke verwendet werden.

Alkalische Erden. B. Wackenroder in Cöthen, Anhalt. Verfahren zur Darstellung von Baryumcarbonat aus Baryumsulfat mittelst Zucker und entzuckerter Melassen und Syrupen. (D. P. 41154 vom 3. December 1886, Kl. 75.) Die bei der Reduction von Baryumsulfat mit Kohle oder dergleichen resul-

tirende Glühmasse wird mit heissem Wasser systematisch ausgelaugt und die Baryumhydroxyd und Baryumsulfhydrat enthaltende Lauge mit Melasse versetzt und so lange gekocht, bis sich das Baryumsaccharat vollständig abgeschieden hat. Das letztere wird von der Baryumsulfhydratlösung (B) getrennt und kochend mit Kohlensäure saturirt. Die erhaltenene Zuckerlösung wird behufs Zersetzung noch darin enthaltener geringer Mengen Baryumsaccharat mit Magnesia oder Magnesiumcarbonat versetzt und unter Aufkochen nochmals mit Kohlensäure behandelt. Hierbei geht etwas Magnesiumcarbonat in Lösung, welches die totale Ausfällung des Baryts bewirken soll. Die wie oben angegeben von Baryumsaccharat getrennte Baryumsulfhydratlösung (B), welche auch die Nichtzuckerstoffe der Melasse enthält, wird eingedickt und in Flammöfen oder Retorten verkohlt, wobei unter Entweichen von Schwefelwasserstoff Baryumcarbonat und Alkalicarbonat entsteht. Durch Auslaugen des kohligen Rückstandes trennt man das letztere von dem kohlehaltigen Baryumcarbonat, welches sich dieses Kohlengehalts wegen vortheilhaft zur Aetzbarytgewinnung eignet.

Franz Konther in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Magnesia und hochprocentiger Chlorwasserstoffsäure oder Chlor aus Magnesiumchlorid bezw. Magnesiumoxychlorid unter Zusatz von Chlorcalcium. (D. P. 41351 vom 20. Januar 1887, Kl. 75.) Ein Gemisch von wasserhaltigem Chlormagnesium und wasserhaltigem Chlorcalcium in äquivalenten Mengen (99 : 111) wird bis zum Schmelzen erhitzt. (Die Menge des Wassers richtet sich nach der zu erreichenden Stärke der Salzsäure.) Da das Chlorcalcium Wasser noch bei hoher Temperatur festhält, so kann das letztere in überhitztem Zustand entweichen und dabei die letzten Reste des noch unzersetzten Chlormagnesiums zersetzen. Die entweichende Salzsäure wird condensirt, die Magnesia aus der Schmelze durch Auslaugen des Chlorcalciums gewonnen. Die Chlorcalciumlauge wird eingedampft und so dem Process zurückgegeben. Das Magnesiumchlorid kann zunächst erst durch Glühen in Oxychlorid verwandelt und dann mit dem Chlorcalcium gemischt und erhitzt werden. Fügt man ausserdem Manganoxyd hinzu, so wird an Stelle von Salzsäure beim Glühen des Gemisches Chlor erhalten. Im letzteren Falle wird die zurückbleibende Schmelze zu ihrer Regeneration, wenn nöthig, zu höherer Oxydation des Manganoxyduls an der Luft geglüht und so viel Salzsäure hinzugesetzt, dass die Magnesia neutralisirt wird, oder man trennt die Chlorcalciumlauge von dem Manganoxyd und der Magnesia, führt die letztere dann in das doppeltkohlensaure Salz über und trennt dasselbe von den Manganoxyden. Letztere werden dann neuerdings mit einem Gemisch von Chlorcalcium und Chlormagnesium behandelt.

Dünger, Phosphate. Dr. Carl Scheibler in Berlin. Verfahren zur Gewinnung phosphorsäurereicher Eisenschlacken. (D. P. 41303 vom 10. Februar 1887, Kl. 18. Zusatz zum Patent 34416 vom 5. Mai 1885.)[1]) Die Führung des Processes wird jetzt in der Art abgeändert, dass nach Bildung der phosphorsäurereichen (eisenarmen) Schlacke die gesammte Schlacke und das Metallbad aus der Birne ausgegossen und dann der Process unter Hinzufügung des Kalkzuschlages in einem mit basischem oder neutralem Herd versehenen Flammofen beendet wird.

Wilhelm Regener in Braunschweig. Neuerung in dem Verfahren zur Herstellung eines Fällungsmittels für Kunstdüngerbereitung. (D. P. 42071 vom 2. März 1887, Kl. 16. Zusatz zum Patent 29564 vom 30. Januar 1884.)[2]) Die Pflanzenfaser (Cellulose, Torf, Mist, Papierabfälle u. dgl.) wird anstatt mit Kalk, wie im Hauptpatent angegeben, mit starken Säuren z. B. Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure behandelt, dadurch in einen aufgequollenen, gelatinösen Zustand übergeführt und so zur Erzielung eines compacten, sich schnell absetzenden Niederschlages geeignet gemacht. Bei Benutzung dieses Fällungsmittels kann ein Zusatz von Kalk vorangehen oder nachfolgen. Die freie Säure im Fällungsmittel kann auch durch Magnesia-, Thonerde-, Eisen- und Manganpräparate neutralisirt werden. Gleichzeitig mit demselben können auch Oxydations- oder Reductionsmittel wie Kaliumpermanganat, Wasserstoffsuperoxyd, Brom, Chlor, unterchlorige Säure und deren Salze oder schweflige Säure, unterschweflige Säure und deren Salze zur Desinfection und Geruchlosmachung der betreffenden Flüssigkeiten angewendet werden.

Organische Verbindungen (verschiedene). H. de Grousilliers in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Aceton. (D. P. 40982 vom 23. November 1886, Kl. 12.) 100 Gewichtstheile Holz in möglichst zerkleinerter Form werden mit circa 50—80 Gewichtstheilen trockenen Kalks, am besten in Form von gelöschtem Kalkbrei gemischt und in einer Retorte erhitzt und mit überhitztem Wasserdampf der Destillation unterworfen. Es geht eine acetonhaltige Flüssigkeit über, aus welcher das Aceton in bekannter Weise gewonnen werden soll. Der Retortenrückstand findet als schwarze Farbe Verwendung.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 3, 190.

[2]) Diese Berichte XVII, 3, 595.

Fettindustrie. Wilhelm Graff in Lesum bei Bremen. Verfahren zur Fällung der Waschwässer, welche aus Wollwäschereien oder Kämmereien herstammen. (D. P. 41557 vom 16. September 1886, Kl. 12.) Bei den bisher gebräuchlichen Fällen der in der Ueberschrift näher bezeichneten Waschwässer mit Chlorcalciumlauge wird der letzteren so viel Salzsäure zugesetzt, als erforderlich ist, das in diesen Waschwässern enthaltene Alkalicarbonat in Alkalichlorid überzuführen, damit durch dasselbe nicht neben den Kalkseifen und Wollfett gleichzeitig kohlensaurer Kalk gefällt wird, welcher den Niederschlag unnütz vergrössert und die weiteren Operationen erschwert. Der Säurezusatz ist indessen so zu bemessen, dass nach der Fällung die Flüssigkeit neutral, keinesfalls saurer reagirt. Bei der Weiterverarbeitung des von Wollfett befreiten Kalkseifenniederschlages wird der letztere dann gleich mit soviel überschüssiger Salzsäure zersetzt, dass dadurch die zur Fällung erforderlich salzsaure Chlorcalciumlauge erhalten wird.

Farben und Farbstoffe. St. Paul de Sinçay in Chênée bei Lüttich. Verfahren zur directen Darstellung von Zinkweiss aus zinkhaltigen Erzen. (D. P. 41063 vom 26. November 1886, Kl. 22.) Zinkhaltige Erze werden mit Kohle gemischt in Muffeln erhitzt. Die zunächst aus den Muffeln entweichenden Kohlenwasserstoffe, Wasserdampf u. s. w., lässt man entweichen bis Zinkdämpfe auftreten, zu welchen nunmehr behufs Oxydation Luft hinzugeleitet wird; das hierbei gebildete Zinkweiss wird in geräumige Absetzkammern geleitet.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure. (D. P. 42272 vom 1. Januar 1887, Kl. 22. II. Zusatz zum Patent 39925[1]) vom 15. April 1886.) Wird die von Dahl, Patent 29084[2]), 32271 und 32276, durch Einwirkung von 66er Schwefelsäure auf schwefelsaures β-Naphtylamin bei einer 25° C. nicht übersteigenden Temperatur erhaltene β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure für sich oder in einem Process mit Schwefelsäure auf höhere Temperatur erhitzt, so lagert sie sich in glatter Weise in eine isomere β-Naphtylaminmonosulfosäure um, die im Gegensatz zur γ-Monosulfosäure ein aus Wasser in schönen glänzenden Blättchen krystallisirendes Barytsalz zu bilden vermag und in allen ihren Eigenschaften mit der in unserem Haupt-Patent beschriebenen β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure übereinstimmt. — Zur Ueberführung der

[1]) Diese Berichte XX, 3, 613.
[2]) Diese Berichte XVIII, 3, 9.

γ-Säure in die δ-Säure verfährt man am besten in folgender Weise: 50 kg β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure werden in die dreifache Menge auf 160—170° C. erhitzte 66er Schwefelsäure eingetragen und bei dieser Temperatur circa 2 Stunden gehalten. Darauf giesst man die Schmelze in Wasser, lässt einige Zeit stehen, filtrirt die sich fast vollkommen abscheidende β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure ab und reinigt dieselbe durch Herstellung und Krystallisation der Baryt- oder Kalksalze. — Statt die β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure zu isoliren, kann man auch die directe Schmelze der γ-Säure durch Erhitzen mit grösseren Mengen Schwefelsäure auf 150° C. übersteigende Temperatur in die δ-Säure überführen.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure. (D. P. 42273 vom 23. Januar 1887, Kl. 22. III. Zusatz zum Patent 39925[1]) vom 15. April 1886.) Wird β-Naphtylamin-α-monosulfosäure des Patentes 20760[2]), welche am besten und reinsten durch Erhitzen der β-Naphtol-α-monosulfosäure des Patentes 18027 mit Ammoniak entsteht, mit concentrirter Schwefelsäure auf höhere Temperatur erhitzt, so lagert sich dieselbe in derselben Weise wie die β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure glatt in die im Haupt-Patent beschriebene β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure um und liefert nun mit Tetrazodiphenyl und Tetrazoditolyl sehr werthvolle gelbrothe bis blaurothe Farbstoffe. — Das Verfahren zur Ueberführung dieser α-Monosulfosäure schliesst sich der im II. Zusatz-Patent beschriebenen Methode vollkommen an. — Auch lässt sich das durch Sulfiren von β-Naphtylamin mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte entstehende Gemenge von α- und γ-Säure durch Erhitzen auf 150° C. übersteigende Temperatur in einem Process direct in die δ-Säure überführen.

Kleb- und Appreturstoffe. August Schuhmann in Duttlenheim bei Strassburg (Elsass). Verfahren zur Darstellung eines arabischem Gummi ähnlichen und wie dieser zu verwendenden zuckerfreien Dextrins. (D. P. 41931 vom 25. August 1886, Kl. 22.) Trockenes oder frisch hergestelltes Stärkemehl wird mit angesäuertem Wasser im Autoclaven unter Druck so lange gekocht, bis die Masse beginnt, dickflüssig zu werden. Hierauf wird die Säure neutralisirt, die Dextrinirung bei einem Druck von 3—5 Atmosphären zu Ende geführt, filtrirt und theilweise im Vacuum, theilweise in offenen Apparaten entweder bis auf 40° B. oder bis zur Trockene eingedampft.

[1]) Diese Berichte XX, 3, 613.
[2]) Diese Berichte XVI, 448.

Berlin, den 14. Februar 1888.

Apparate. Georg Lunge in Zürich und Ludwig Rohrmann in Krauschwitz bei Muskau. Neuerung an dem durch Patent 35126 geschützten Apparat zur gegenseitigen Einwirkung von Gasen und Flüssigkeiten oder festen Körpern. (D. P. 40625 vom 5. Juni 1886, Zusatz zum Patent 35126 vom 4. August 1885, Kl. 12.) Die im Hauptpatent[1]) angegebenen Vertheilungsplatten sind in zwei Theile zerlegt, und zwar in die Wasserverschlussringe mit nach unten ragendem Rande und in die durchlochten Platten, welche sich auf eine an der Innenseite der Wasserverschlussringe befindliche und nach unten verlängerte Leiste auflegen, welch' letztere ein Ueberlaufen der Absorptionsflüssigkeit in die Wasserverschlüsse verhindern soll. Auf den durchlochten Platten ist ein Netz von nach Bedürfniss hohen Leisten angelegt, sodass jedes einzelne Loch von dem andern durch ein Leistenviereck getrennt ist. Innerhalb des letzteren ist um jedes Loch noch ein kleiner, ringförmiger Wulst angeordnet, niedriger als das Leistennetz, sodass um jedes Loch herum ein kleines Becken entsteht, in welchem die Flüssigkeit solange stehen bleiben muss, bis sie durch von oben herab nachtropfende Flüssigkeit verdrängt wird. Ausserdem können auch die Unterseiten der Platten gefurcht werden, sodass jedes Loch in eine abgestumpfte Pyramide ausläuft oder dass sich zwischen je zwei Löchern eine Abstumpfung in Pyramidenform befindet, in Folge dessen die Tropfen immer an denselben Stellen abtropfen müssen. An Stelle des Segner'schen Wasserrades ist über der obersten Platte eine Brause zur Vertheilung der Flüssigkeit angebracht.

Metalle. Wilhelm Brügmann in Dortmund. Hochofenkernschacht. (D. P. 41701 vom 17. Februar 1887, Kl. 18.) Vom Schacht der Hochöfen wird bei gewöhnlichen Betrieben nur der untere, etwa bis zum Kohlensack reichende Theil der Ausbesserung bedürftig; behufs Ausbesserung desselben muss indessen der ganze übrige Schacht ebenfalls abgerissen werden, weil derselbe bei den bisherigen Einrichtungen nur durch den unteren Theil des Schachtes seine Unterstützung findet. In Folge dessen wird die Zerstörung des ohnehin durch den Betrieb schon stark angegriffenen unteren Theiles des Schachtes noch durch den Druck, welchen das Gewicht des obereren Theiles und des Gasfanges auf ihn ausübt, beschleunigt. Um diesen Uebelständen abzuhelfen, ist eine mehrfache Theilung des Kernschachtes vorgesehen, und die Unterstützung der von einander unabhängigen einzelnen Theile geschieht durch Träger, Consolen oder Ringe, welche mit dem Rauchgemäuer, dem Blechmantel oder einem besonderen eisernen Gerüste verbunden sind.

[1]) Diese Berichte XIX, 3, 372.

Karl Thien in Warschau. Formverfahren. (D. P. 41937 vom 23. Februar 1887, Kl. 31.) Um die Formmasse im Kasten zu verdichten, werden die Modelle, welche aus Metall sein müssen, erwärmt. Die darauffolgende Abkühlung erleichtert das Ausheben des Modells.

Ludwig Grabau in Hannover. Polzelle. (D. P. 41494 vom 10. Februar 1886, Kl. 40.) Die Zelle ist aus siliciumfreier, feuerfester, die Elektricität nicht leitender Masse (Magnesia, Thonerde etc.) in Form einer unten offenen Glocke hergestellt und mit ihrem massiven Stiel an einer Traverse in das elektrolytische Bad eingehängt. Durch den Stiel hindurch reicht der negative Pol bis an den höchsten Punkt der inneren Glockenoberfläche. Vor Beginn des Processes wird die Luft aus dem Innern der Glocke vollständig entfernt, sodass dieselbe ganz mit der zu elektrolysirenden Schmelze oder Lösung der geeigneten Salze der Leichtmetalle angefüllt ist. Ausserdem taucht in das Bad eine gewöhnliche positive Elektrode. Bei Stromschluss scheidet sich dann das Metall am Pole, aber innerhalb der Zelle ab und sammelt sich daselbst, ohne dass es nöthig hat, in der Flüssigkeit selbst in die Höhe zu steigen. Es bildet dort bald einen flüssigen Pol, so dass die an der Grenzfläche zwischen flüssigem Metall und Schmelze oder Lösung sich abscheidenden Metalltheilchen sofort von der grösseren flüssigen Metallmasse aufgenommen und Verluste durch Zerstreuung oder Nichtvereinigung kleiner Metalltheilchen ganz vermieden werden.

Fritz W. Lührmann in Osnabrück. Steinerner Winderhitzer. (D. P. 42051 vom 2. April 1887, Kl. 18.) Bei steinernen Winderhitzern werden verschiedene Neuerungen eingeführt.

Désiré Guillaume Reillon, Sebastian T. Montagne in Nantes und Olivier L. B. Leprévost Bourgerel in Paris. Verfahren zur Darstellung von Aluminium. (D. P. 41891 vom 21. Mai 1887, Kl. 40.) Die Darstellung geschieht durch Behandeln von Schwefelaluminium mit Kohlenwasserstoffen bei lebhafter Glühhitze, wodurch der Schwefel entfernt wird und freies Aluminium zurückbleiben soll. Das nöthige Schwefelaluminium wird dadurch erzeugt, dass über thonerdehaltige Kohle, welche in einer Retorte hoch erhitzt wird, ein Strom Schwefelkohlenstoffgas geleitet wird.

J. E. Bott in Levenshuline, S. J. Hackney in Boothroyden Rhodes und W. Craven in Cheetham bei Manchester, England. Neuerung an Schmelzschachtöfen. (D. P. 41911 vom 12. Januar 1887, Kl. 40.) An Schmelzschachtöfen wird ein stellbarer Hülfsofen angebracht, welcher zum Vorerhitzen der in dem Schachtofen für den Schmelzprocess zu verwendenden Kohlen dient.

Konrad Wilhelm Jurisch in Szczakowa, Galizien. Verfahren zur Verarbeitung eisenoxydul- und zinkhaltiger Abfalllaugen von der Kupferextraction. (D. P. 41737 vom 4. Februar 1887, Kl. 40.) Die sauren Laugen werden mit Calciumcarbonat fast neutralisirt und in Weldon'schen Oxydationsthürmen unter gleichzeitiger Erwärmung durch Dampf behufs Ueberführung des Eisenoxydulsalzes in Eisenoxydsalz mit Luft behandelt. Letzteres wird alsdann durch eine starke Base als basisches Salz aus der noch schwach sauren Lösung niedergeschlagen, um dann das Zink aus der möglichst eisenfreien Lösung in technisch verwerthbarer Form etwa als Zinkcarbonat niederschlagen zu können. Bei zinkarmen Laugen können Eisen und Zink durch einen Ueberschuss der betreffenden starken Base gleichzeitig ausgefällt werden.

Johann Dahl in Kiel. Verfahren zum Ausglühen gehärteten Stahles. (D. P. 41935 vom 10. Februar 1887, Kl. 18.) Die betreffenden Gegenstände aus naturhartem und gehärtetem Stahl werden schichtenweise auf Chamotteziegeln zwischen zerkleinertem Brennmaterial aus Weissbuchenholz, Torf und Holzkohle gelagert. Dies geschieht in einem mit Chamottemörtel ausgestrichenen Behälter, wo dieselben wie auch die Wände des Behälters mit Bleiweiss oder Bleioxyd bestreut werden. Hierdurch soll etwa vorhandene und schädlich wirkende Kieselsäure mit dem Bleioxyd zu Bleisilicat zusammengeschmolzen werden.

Charles Henry Théodore Havemann in Paris. Verfahren zur directen Gewinnung metallischen Bleies. (D. P. 41913 vom 23. März 1887, Kl. 40. Zusatz zum Patent 34727 vom 30. Mai 1885.) [1]) Die Bleierze werden in ein Bad von geschmolzenem Eisen eingetaucht, statt, wie im Hauptpatent angegeben, mit geschmolzenem Eisen übergossen zu werden.

Alkalien. Fritz Raschig in Ludwigshafen a./Rh. Verfahren zur Darstellung der hydroxylamindisulfonsauren Alkalisalze und von Hydroxylamin aus letzteren. (D. P. 41987 vom 22. Januar 1887, Kl. 12.) Zwei Molekule Natriumbisulfit in concentrirter wässriger Lösung werden bei einer 0° C. nicht wesentlich übersteigender Temperatur zu einem Molekul Natriumnitrit hinzugefügt, worauf das entstandene, leicht lösliche Natronsalz der Hydroxylamindisulfosäure mittelst eines leicht löslichen Kaliumsalzes, z. B. Chlorkalium, in das entsprechende schwer lösliche Kaliumsalz umgesetzt wird, welches sich beim Stehen in compacten, leicht von der Mutterlauge zu trennenden Krystallen ausscheidet. An Stelle des Na-

[1]) Diese Berichte XIX, 3, 271.

triumbisulfits und Nitrits können von vornherein auch die entsprechenden Kaliumsalze verwendet werden, doch kann die Temperatur hierbei auf 40° C. gesteigert werden. An Stelle der Alkalibisulfite kann auch freie schweflige Säure bis zum Vorwalten derselben in eine Lösung von zwei Molekulen Alkalihydrat bezw. einem Molekul Alkalicarbonat und zwei Molekulen des Alkalinitrits eingeleitet werden. Die so erhaltenen hydroxylamindisulfonsauren Alkalisalze werden in nicht alkalisch reagirender wässriger Lösung entweder längere Zeit auf 100° C. oder kürzere Zeit auf 130° C. erhitzt, wodurch die Sulfongruppen abgespalten werden, worauf das entstandene Hydroxylaminsulfat durch Eindampfen und fractionirte Krystallisation von den schwer löslichen Alkalisulfaten getrennt wird. Oder aber es wird zunächst eine Sulfongruppe des hydroxylamindisulfonsauren Natrons durch Eintragen seiner alkalischen Lösung in stets vorwaltende verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure abgespalten, worauf die so erhaltene Lösung von hydroxylaminmonosulfonsaurem Natron durch mehrstündiges Erhitzen auf 100° C. oder kürzeres Erhitzen auf 130° C. in eine Lösung von Hydroxylamin- und Natronsalzen umgewandelt wird, welche wie oben durch Krystallisation getrennt werden.

Alkalische Erden. Alexander Feldmann in Linden vor Hannover. Verfahren zur Darstellung von Fluormagnesium. (D. P. 41717 vom 26. Januar 1887, Kl. 12.) Fein pulverisirtes Fluorcalcium wird mit überschüssiger concentrirter Chlormagnesiumlauge soweit erhitzt, dass eine erhebliche Zersetzung des Chlorids in Salzsäure und Base nicht eintritt, bis die Umsetzung in Fluormagnesium und Chlorcalcium stattgefunden hat. Gegen Ende des Processes kann die Temperatur bis zur theilweisen Zersetzung des überschüssigen Chlormagnesiums gesteigert werden. Aus der erkalteten Masse werden durch Wasser event. unter Zusatz von Salzsäure, um die abgeschiedene Magnesia aufzulösen, die löslichen Chloride ausgewaschen, während Fluormagnesium ungelöst zurückbleibt. Sollte Fluorcalcium in unzersetztem Zustand zurückgeblieben sein, so lässt sich dasselbe von dem voluminöserem Fluormagnesium durch Schlämmen trennen.

Farbstoffe. Leopold Cassella & Co in Frankfurt a./M. Verfahren zur Darstellung einer neuen Naphtolmonosulfosäure. (D. P. 42112 vom 22. September 1886, Kl. 22). Nach Angabe der Patentschrift wird bei der von Ebert und Merz [1]) angegebene Darstellungsweise von Dioxynaphtalin durch Erhitzen von α-Naphtalindisulfosäure mit Alkalien quantitativ eine neue einheitliche Naphtolmonosulfosäure intermediär gebildet, welche von allen bisher bekannten verschieden und die als Naphtolmonosulfosäure F bezeichnet

[1]) Diese Berichte IX, 610.

wird. Zur Darstellung derselben verfährt man wie folgt. 100 kg α-naphtalindisulfosaures Natron werden mit dem vierfachen Gewicht einer 50procentigen Natronlauge angerührt und die Schmelze so lange auf 200—250° C. erhitzt, bis eine angesäuerte Probe Spuren von Dioxynaphtalin an Aether abgiebt oder bis die Menge des aus einer von schwefliger Säure befreiten Probe mit Diazoxylol entstehenden Farbstoffes der angewendeten Menge Naphtalindisulfosäure äquivalent ist. Die Schmelze wird in circa 1000 L Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und durch Kochen die schweflige Säure verjagt. Die so erhaltene Lösung kann unmittelbar zur Darstellung von Azofarben verwendet werden. Beim Erkalten derselben krystallisirt das Natronsalz der F-Säure grösstentheils aus. Die alkalische Lösung der Salze der F-Säure fluorescirt rein blau. Eisenchlorid erzeugt in neutralen Lösungen eine dunkelblaue Färbung. Die Säure wird durch salpetrige Säure in eine Nitrosoverbindung übergeführt, die nach dem Verfahren des Patentes No. 28065[1]) einen grünen Farbstoff liefert. Mit Phosphorpentachlorid behandelt, verwandelt sich die F-Säure in das bei 114° C. schmelzende Naphtalindichlorid. — Mit Diazoverbindungen vereinigt sich die F-Säure zu einer Reihe von Farbstoffen, die sich durch Intensität und Echtheit auszeichnen und durchgängig röther bezw. blauer sind als diejenigen der Schäffer'schen Säure.

Ewer & Pick in Berlin. Verfahren zur Darstellung einer αα-Naphtolmonosulfosäure, von αα-Dioxynaphtalin und dessen Mono- und Disulfosäure. (D. P. 41934 vom 25. Januar 1887, Kl. 22.) Zur Darstellung von αα-Naphtolsulfosäure werden 100 kg des Armstrong'schen αα-naphtalindisulfosauren Natriums mit 3 bis 400 kg Aetznatron in einem gusseisernen Kessel unter stetem Umrühren auf 160—190° erhitzt. Die Schmelze wird in 1500 L Wasser gelöst, mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt und filtrirt. Nach dem Erkalten scheidet sich das αα-naphtolsulfosaure Natrium fast vollständig in weissen Krystallen aus. Mehrfach umkrystallisirt erhält man es in klaren, durchsichtigen Spiessen.

Zur Darstellung des αα-Dioxynaphtalins werden 100 kg αα-naphtalindisulfosaures Natrium oder 120 kg αα-naphtolsulfosaures Natrium mit 3 bis 400 kg Aetznatron in einem gusseisernen Kessel unter Umrühren auf 220—260° erhitzt oder in Autoclaven unter Zusatz von so viel Wasser, dass ein dicker Brei entsteht, derselben Temperatur ausgesetzt. Man erkennt die Vollendung der Reaction folgendermaassen. Man nimmt ca. 5 g der Schmelze, löst in 200 ccm Wasser und theilt die Lösung in zwei gleiche Theile, filtrirt und lässt erkalten. Den einen Theil versetzt man mit Natriumbicarbonat, bis eine ganz geringe

[1]) Diese Berichte XVII, 3, 393.

Trübung eintritt; es sind ca. 7 g Bicarbonat erforderlich. Dann lässt man eine Lösungen von Tetrazodiphenylchlorid einlaufen, bis der klare Ausläufer einer auf Filtrirpapier getupften Probe von einer Lösung Natriumnaphtionat schwach braun gefärbt wird. Hierauf setzt man die reservirten 100 ccm der gelösten Schmelze hinzu und schliesslich noch 10 g Natriumbicarbonat. Ist die Schmelze vollendet, so muss sämmtlicher Farbstoff in blauen Flocken ausgeschieden werden; die Lösung darf nicht violett gefärbt sein. — Nach Vollendung der Reaction wird das Product direct in die berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure eingetragen. Bei dem Erkalten scheidet sich das Dioxynaphtalin in fast weissen dichten Flocken ab.

Zur Darstellung der Monosulfosäure des $\alpha\alpha$-Dioxynaphtalins werden 50 kg fein gepulvertes $\alpha\alpha$-Dioxynaphtalin mit 100 kg 66er Schwefelsäure gemischt und allmählich erwärmt. Wenn mit Tetrazodiphenylchlorid kein in kohlensaurem Natrium unlöslicher Farbstoff mehr entsteht, ist die Monosulfosäure gebildet. Man löst die Schmelze in Wasser, neutralisirt mit Kalkmilch, filtrirt von dem Gyps ab, wäscht letzteren einige Male mit heissem Wasser aus, versetzt die Lösung mit der zur Ausfüllung des Kalkes erforderlichen Menge Soda, filtrirt die Lösung von dem kohlensauren Kalk ab und benutzt die Lösung direct.

Zur Darstellung der Disulfosäure des $\alpha\alpha$-Dioxynaphtalins werden 50 kg fein gepulvertes $\alpha\alpha$-Dioxynaphtalin mit 100—250 kg 66er Schwefelsäure gemischt und auf 100—160° während 10 Stunden erhitzt. An Stelle der concentrirten Schwefelsäure lassen sich auch andere Sulfonirungsmittel anwenden. Bei Gebrauch von rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäurechlorhydrin vollzieht sich die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur; auch kann ein Gemisch von Schwefelsäure mit Natrium- bezw. Kaliumpyrosulfat, Pyrophosphorsäure, Phosphorsäureanhydrid oder phosphorsaurem Salz als Sulfonirungsmittel verwendet werden.

Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung und Abscheidung einer neuen α-Naphtylamindisulfosäure. (D. P. 41957 vom 4. September 1886, Kl. 22.) Nach den bisher bekannten Methoden zur Darstellung der α-Naphtylamindisulfosäuren entstehen Gemenge mehrerer derselben, für welche ein Trennungsverfahren bisher nicht existirt hat. Ein solches wurde in der verschiedenen Alkohollöslichkeit der Kalksalze gefunden. Wird das Kalksalz des Gemenges der α-Naphtylamindisulfosäuren, erhalten durch Sulfirung von einem Theil α-Naphtylamin mit 4 bis 5 Theilen 25procentiger rauchender Schwefelsäure bei einer Temperatur von 120° bis zur vollständigen Wasserlöslichkeit einer Probe, mit 10 Theilen 96procentigen Alkohols ausgekocht, so gehen über 50 pCt. des Gemenges in Lösung. Die Säure des in Lösung gegangenen Kalksalzes ist in Wasser äusserst leicht

löslich und kann nicht abgeschieden werden. Der im starken Alkohol unlösliche Theil besteht aus einem Gemenge von zwei Säuren. Kocht man dieses Salzgemenge mit 85procentigem Alkohol, so geht etwa die Hälfte in Lösung. Wird aus dem gelösten Kalksalz das Natronsalz hergestellt und dessen wässerige Lösung mit Salzsäure versetzt, so fällt eine zweite Säure in Nädelchen aus. Setzt man zur wässerigen Lösung des Natronsalzes, welches dem ungelösten Kalksalz entspricht, Salzsäure, so fällt die freie α-Naphtylamindisulfosäure als weisses Pulver aus. Diese Säure unterscheidet sich scharf von allen bisher bekannten α-Naphtylamindisulfosäuren, ist daher eine neue Säure. Da diese Säure nach der bekannten Sulfurirungsmethode nur in untergeordneter Menge entsteht, so ist in folgendem eine Methode gegeben, welche die Darstellung eines Säuregemenges ermöglicht, das ca. 70 pCt. dieser Säure enthält. — Das Verfahren besteht in der allmählichen Einführung einer Sulfogruppe in die Naphtionsäure bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur. Das Quantum des in der Schwefelsäure gelösten Anhydrids muss die theoretisch zur Sulfirung nöthige Menge um ungefähr die Hälfte übersteigen, da die Einwirkung anderenfalls zu langsam vor sich geht. Erwärmung hat die Entstehung von Trisulfosäure zur Folge; schon eine halbstündige Einwirkung bei 750 genügt, um sehr beträchtliche Mengen in dieselbe überzuführen. Beim Auskochen der Kalksalze des so gewonnenen Säuregemenges mit 85procentigem Alkohol bleibt das Kalksalz der neuen Säure zurück.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus der im Patent 39925[1]) charakterisirten β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure, gemäss den in den Patenten 28753[2]), 35615[3]) und 38802[4]) beschriebenen Methoden. (D. P. 42021 vom 15. April 1886, Kl. 22.) An Stelle der in den Patentschriften 28753, 35615 und 38802 angegebenen Sulfosäuren des β-Naphtylamins wird die in der Patentschrift 39925 beschriebene β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure gesetzt. Diese Säure liefert mit Tetrazodiphenyl einen Farbstoff, welcher Baumwolle im Seifenbade feurig gelblichroth färbt. Mit Tetrazoditolyl entsteht ein bläulich rother Farbstoff. Einen noch blaueren rothen Farbstoff erhält man mit Diamidodiphenoläther.

Ludwig Paul in Fürstenberg a. O. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Tetrazodiphenyldicarbonsäure, sowie deren Methyl- und Aethyläther. (D. P. 41819 vom 5. October 1886. Kl. 22.) Die Erfindung bezweckt die tech-

[1]) Diese Berichte XX, 3, 613.
[2]) Diese Berichte XVII, 3, 453.
[3]) Diese Berichte XIX, 3. 473.
[4]) Diese Berichte XX. 3, 272.

nische Verwendung des bisher unbenutzt gebliebenen Phenanthrens; dasselbe geht mit Leichtigkeit in Benzidin-Abkömmlingen über, (Schultz u. Anschütz, Ann. Chem. Pharm. 196, 171; Gräbe, Ann. Chem. Pharm. 176, 144; Struve, diese Berichte X, 75; Hummel, Ann. Chem. Pharm. 193, 133; Schultz, Ann. Chem. Pharm. 203, 95). Die hierbei in Betracht kommenden Körper sind α- und β-Derivate der Metadiamidodiphensäure und deren Aether. Die Trennung der α- und β-Derivate ist nicht erforderlich. Die auf diese Weise oder nach Griess (diese Berichte VII, 1509—1512) erhaltene Metadiamidodiphensäure lässt sich diazotiren und mit Aminen und Phenolen zu Azofarben kuppeln. Die Aether der Diamidodiphensäuren werden dargestellt: 1. durch Aetherificiren der Säure selbst; 2. durch Reduction des nach Angaben von Schultz oder einer anderen bekannten Methode erhaltenen Dinitrodiphensäureäthers oder 3. durch Aetherificiren der Diphensäure (Hummel, Ann. Chem. Pharm. 193, 133), Nitriren und Reduciren des erhaltenen Aethers:

Aus Tetrazoverbindungen der Metadiamidodiphensäure und deren Methyl- und Aethyläther mit:

a) α- und β-Naphtylamin;

b) α- und β-Naphtol entstehen unlösliche Verbindungen, die durch Sulfiren wasserlöslich gemacht werden können;

c) β-Naphtol-α-Monosulfosäure entsteht ein Wolle röthlich-orange färbender Farbstoff;

d) β-Naphtol-β-Monosulfosäure entsteht ebenfalls ein Orange, aber blaustichiger als das vorhergehende;

e) β-Naphtol-γ-Disulfosäure (G-Salz) entsteht ein gelbstichiges Scharlach. Während diese Farbe aus der freien Tetrazodicarbonsäure in alkalischer Lösung sich nicht aussalzen lässt, sondern nur in saurer, fallen die aus den Aethern erzeugten Farbstoffe gewöhnlich schon beim Kuppeln zum grössten Theile aus, vollkommen jedoch durch geringe Mengen Salzwasser. Diese Farbe dient somit zur Erkennung und Charakterisirung der freien Tetrazodicarbonsäure und deren Aether;

f) β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz) entsteht ein blaustichiges Scharlach;

g) Naphtionsäure entsteht ein dem Congoroth ähnlicher Farbstoff, nur etwas gelbstichiger, der Baumwolle im alkalischen Bade färbt;

h) β-Naphtylaminsulfosäure entstehen rothorange Farbstoffe, die ebenfalls Baumwolle im alkalischen Bade färben;

i) α-Naphtol-α-Monosulfosäure entsteht ein dem Carmoisin ähnlicher Farbstoff;

k) α-Naphtol-α-Monosulfosäure und Naphtionsäure entsteht ein Wolle im essigsauren Bade bordeaux, Baumwolle dagegen im alkalischen Bade violett färbender Farbstoff;

l) Diphenylamin und Homologen entsteht ein Baumwolle im alkalischen Bade gelb färbender Farbstoff. Die Kuppelungen mit Naphtol und dessen Sulfosäuren werden in alkalischer Lösung, die mit Naphtylaminsulfosäuren in essigsaurer Lösung vollzogen.

Heinrich Baum in Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Pararosanilinen aus paranitrobenzylirten Basen und den Halogensalzen aromatischer Basen. (D. P. 41929 vom 27. März 1886, Kl. 22.) 250 kg Paranitrobenzylanilin und 129 kg salzsaures Anilin werden mit 25 kg krystallisirten Eisenchlorürs gut gemischt oder eine entsprechende Menge einer concentrirten Lösung hinzugesetzt und diese Mischung alsdann 6 Stunden auf 125 bis 130° C. und endlich noch einige Zeit auf eine Temperatur von 140° C. erhitzt. Die Masse wird zuerst grasgrün und enthält alsdann einen in Sprit mit blauer Farbe löslichen Farbstoff; später wird dieselbe metallglänzend; die Reaction ist beendet, sobald die grüngoldglänzende Masse beim Erkalten leicht bricht und sich in Sprit mit rein fuchsinrother Farbe löst, was gewöhnlich nach 10 bis 12 Stunden der Fall ist. — Diese Schmelze wird nun wie die gewöhnliche Fuchsinschmelze ausgekocht oder noch besser mit der 10fachen Menge Wasser und 100 kg Salzsäure gelöst, was beinahe ohne Rückstand der Fall ist, dann mit 100 kg Kochsalz versetzt und erkalten gelassen. Hierbei scheidet sich eine geringe Menge eines bläulich färbenden schmutzigen Farbstoffes aus, welcher abfiltrirt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält das Pararosanilin als Chlorhydrat. Dasselbe wird durch vorsichtiges Neutralisiren der Salzsäure ausgefällt und in bekannter Weise umkrystallisirt. — Ersetzt man nun in obiger Vorschrift das Anilinsalz durch salzsaures Toluidin oder Xylidin, so erhält man die entsprechenden homologen Rosaniline. Den gleichen Zweck erreicht man durch Ersatz des Paranitrobenzylanilins durch seine Homologen, wie Paranitrobenzyltoluidin oder -Xylidin. — Ersetzt man in gleicher Weise in obiger Vorschrift das salzsaure Anilin durch Halogensalze secundärer aromatischer Amine wie z. B. Monomethylanilin, Diphenylamin u. s. w., so erhält man die in einer Amidogruppe monosubstituirten Rosaniline als rothviolette bis violette Farbstoffe. — Ersetzt man in obiger Vorschrift das Anilinsalz durch die Halogensalze tertiärer aromatischer Basen, so erhält man die in einer Amidogruppe disubstituirten Rosaniline. — Ersetzt man weiter das Paranitrobenzylanilin durch tertiäre paranitrobenzylirte Aniline, wie z. B. Monomethylparanitrobenzylanilin, und gleichzeitig das Anilinsalz durch Halogensalze secundärer Basen, so erhält man

die symmetrisch disubstituirten Rosaniline von jeder gewünschten Zusammensetzung in Form violetter bis blauer Farbstoffe. — Ersetzt man endlich das Paranitrobenzylanilin durch tertiäre paranitrobenzylirte Basen, wie z. B. Paranitrobenzyldiphenylamin, und gleichzeitig das Anilinsalz durch Halogensalze tertiärer Basen, wie z. B. salzsaures Methyldiphenylamin, so erhält man unsymmetrisch trisubstituirte bezw. -alkylirte Rosaniline als violette bis blaue Farbstoffe.

Es ist somit nach diesem Verfahren möglich, Farbstoffe von bestimmter Constitution herzustellen. Die Bildung der Farbstoffe erfolgt vollständig bei einer Temperatur von 120—140° C. und lässt sich dieselbe durch Zusatz von Chlorzink noch beschleunigen.

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

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Umwandlungsgeschwindigkeit der Metaphosphorsäure von P. Sabatier (*Compt. rend.* 106, 63). Die Umwandlung der Metaphosphorsäure in wässeriger Lösung wurde durch Titration vermittelst Phenolphtaleïn verfolgt; dieses Reagens zeigt bekanntlich das Auftreten der zweiten, schwächeren Säurefunction der Orthosäure an. Es ergab sich, wie in allen ähnlichen Fällen, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit proportional mit der Masse der vorhandenen Metaphosphorsäure abnimmt. — Der Einfluss der Temperatur ist sehr bedeutend; während die vollständige Umwandlung einer Lösung von halbnormaler Concentration bei 0° ca. 150 Tage in Anspruch nimmt, vollendet sich die Reaction bei 31° in ca. 5 Tagen und bei 95° in weniger als einer Stunde. Weitere Untersuchungen werden versprochen.

Horstmann.

Ueber die Dampfdichte des Aluminiumäthyls von L. Roux und E. Louïse (*Compt. rend.* 106, 73). Die Dampfdichte des untersuchten Aluminiumäthyls, welches bei 195—200° siedete, ergab sich nach V. Meyer's Verfahren bei 235° gleich 8.1, bei 258° gleich 6.2, bei 310° und 350° gleich 2.5. Die erstere Zahl kommt der theoretischen Dichte nach der Formel $Al_2(C_2H_5)_6$ nahe, die letztere aber ist weniger als ein Drittel derselben. Die Verfasser schliessen daraus, dass in der Nähe des Siedepunktes das Moleculargewicht des Aluminiumäthyls durch jene Formel dargestellt werde, dass aber in höheren Temperaturen Zersetzung eintrete, jedoch nicht in $2Al(C_2H_5)_3$, wie angenommen wurde, sondern tiefergehend in einer Weise, über die bis jetzt nur Hypothesen geäussert werden können.

Horstmann.

Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften flüssiger Verbindungen: VIII. Ueber die Siedepunkte und specifischen Volumina der Aether normalen Fettalkohols von P. Dobriner. **IX. Ueber die specifischen Volumina der normalen Alkyljodide** von Demselben. **X. Siedepunkte und specifische Volumina einiger Phenole und Phenoläther** von J. Pinette. **XI. Bemerkungen zu den vorausgehenden Abhandlungen** von W. Lossen (*Ann. Chem.* **248**, 1—103). Die vorliegenden Abhandlungen bringen aus dem Königsberger Laboratorium wiederum neue werthvolle Beiträge zu dem Beobachtungsmaterial über Siedepunkte und Volum der organischen Verbindungen. Die Einzelheiten der experimentellen Resultate und der daran geknüpften Discussion werden von Jedem, der sich für den Gegenstand interessirt, gerne im Originale eingesehen werden; ein erschöpfender Bericht lässt sich an diesem Orte nicht geben, einige Punkte mögen aber hervorgehoben werden.

Die Siedepunktsdifferenzen in homologen Reihen sind bekanntlich nicht völlig untereinander gleichgross, wie früher angenommen wurde; dieselben ändern sich aber häufig in gewisser Weise regelmässig beim Aufsteigen in der Reihe. Auf eine solche Regelmässigkeit macht Dobriner aufmerksam. Die Siedepunktsdifferenz zwischen Methyl- und Aethylverbindungen ist regelmässig kleiner als diejenige zwischen den entsprechenden Aethyl- und Propylverbindungen, sobald die Alkoholradikale direct an ein Sauerstoffatom gebunden sind. Wenn dagegen die homologen Alkoholradikale direct an Kohlenstoff gebunden sind, so findet sich die erste Differenz gewöhnlich etwas grösser als die zweite. Lossen hat zur weiteren Prüfung dieser Sätze die einschlagenden Beobachtungen in möglichster Vollständigkeit zusammengestellt. Es wird dadurch die Gültigkeit der Sätze, namentlich des ersteren, in weitem Umfange bestätigt. — Ferner wird die Frage nach einer geeigneten Vergleichstemperatur für die Molecularvolume eingehend erörtert. Lossen kommt zu dem Schlusse, dass diejenigen regelmässigen Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Raumerfüllung, welche eine etwas allgemeinere Geltung beanspruchen können, bei beliebigen gleichen Temperaturen ebensogut nachzuweisen sind, als bei den Siedepunkten. Aus den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen geht namentlich hervor, dass constante Volumdifferenzen mit constanten Zusammensetzungsdifferenzen bei gleichen Temperaturen in weiterem Umfange verbunden sind als bei den Siedepunkten. Mit Rücksicht auf die Bequemlichkeit der Vergleichung bei gleichen Temperaturen sei dieselbe hiernach aller Beachtung werth.

Horstmann.

Die chemischen Kräfte von G. A. Hagemann (*Berlin* 1888 *bei R. Friedländer & Sohn*). Der Verfasser verweist auf die bekannten Untersuchungen von Bjerknes über die Anziehungen und Abstossungen

welche oscillirende Körper in einer incompressiblen Flüssigkeit aufeinander ausüben, und behauptet, dass dieselben geeignet seien, die Natur der chemischen Kräfte zu erklären. Die nebenhergehenden hochtönenden Ausfälle auf die Thermochemie scheinen zu beweisen, dass dem Verfasser die Lehre von der chemischen Energie noch nicht ganz klar geworden ist.

Horstmann.

Ueber den Einfluss geringer Beimengungen auf die Dampfspannungen von Flüssigkeiten von G. Tammann (*Ann. Phys. Chem.* N. F. **32**, 683). Verfasser weist nach, dass die scheinbare Abhängigkeit der Dampftension von der Grösse des Dampfraumes, die öfter beobachtet wurde, höchst wahrscheinlich durch Verunreinigungen der untersuchten Substanzen bedingt ist. Sehr geringe Beimengungen genügen, um jene Abhängigkeit hervorzubringen, und nur beim Wasser ist es dem Verfasser gelungen, dieselben ganz zu vermeiden.

Horstmann.

Beitrag zur Kenntniss der Dielektricitätsconstante der Flüssigkeiten von Fr. Tomaszewski (*Ann. Phys. Chem.* N. F. **33**, 33). Der Verfasser hat für einige isomere und homologe Kohlenwasserstoffe (Terpentinöle, Citronenöl, Benzol, Toluol, Paraxylol und Cumol) die Dichte, die Dielektricitätsconstante und das Lichtbrechungsvermögen bestimmt. (Vergl. Negreano, *diese Berichte* XX, Ref. 159.)

Horstmann.

Die elektrische Leitungsfähigkeit von Lösungen einiger Glieder der Fettsäurereihe in Wasser und einigen Alkoholen von K. Hartwig (*Ann. Phys. Chem.* N. F. **33**, 59). Die Lösungen von Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure in Wasser, Methylalkohol, Aethylalkohol und Amylalkohol wurden bei verschiedener Concentration und bei variablen Temperaturen zwischen 0° und 30° untersucht.

Horstmann.

Die Volumen- und Dichtigkeitsveränderungen der Flüssigkeiten durch Absorption von Gasen von K. Angström (*Ann. Phys. Chem.* N. F. **33**, 223). Es wurde die Absorption von Luft, Kohlensäure und Wasserstoff in Chloroform, Nitrobenzol, Wasser, Benzol, Methylalkohol, Aethylalkohol und Aether untersucht. Die Grössen der Volumzunahme, welche durch die Absorption einer Volumeinheit der drei Gase (gemessen bei 0° und 760 mm) bewirkt wird, ordnen sich für alle Flüssigkeiten in derselben Reihenfolge. — Das specifische Gewicht der Flüssigkeiten wird durch die Absorption von Wasserstoff und von Luft durchgehends vermindert; die Absorption von Kohlensäure bewirkt dagegen beim Wasser und bei einigen anderen specifisch leichten Flüssigkeiten eine Vermehrung des specifischen Gewichtes.

Horstmann.

Ueber eine dynamische Methode zur Bestimmung der Dampfspannung von G. Tammann (*Ann. Phys. Chem.* N. F. **88**, 322). Nach dem Verfahren des Verfassers wird die Wassermenge gewogen, welche in einem gegebenen Luftquantum enthalten ist, das mit den zu untersuchenden Lösungen oder Hydraten in Berührung war. Daraus kann die Dampfspannung berechnet werden, vollständige Sättigung vorausgesetzt. Die mitgetheilten Versuche des Verfassers zeigen im Wesentlichen nur die grossen Schwierigkeiten eines derartigen Verfahrens.

Horstmann.

Ueber einen allgemeinen qualitativen Satz für Zustandsänderungen, nebst einigen sich anschliessenden Bemerkungen, insbesondere über nicht eindeutige Systeme von F. Braun (*Ann. Phys. Chem.* N. F. **83**, 337). Der betreffende Satz ist von dem Verfasser bereits bei früherer Gelegenheit ausgesprochen worden (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 358). In der vorliegenden Mittheilung wird der Beweis und eine Reihe neuer Anwendungen desselben gegeben. Näheres muss im Originale nachgesehen werden. Horstmann.

Zur Theorie der Flüssigkeiten von D. Konowalow (*Zeitschr. physik. Chem.* 2, 1). Vergl. die Abhandlung des Verfassers über denselben Gegenstand, *diese Berichte* XX, Ref. 134 und Grimaldi (*diese Berichte* XX, Ref. 764). Horstmann.

Ueber die Bildung und Zersetzung der Ester. II. Die Einwirkung der Säuren auf das tertiäre Amylacetat von D. Konowalow (*Zeitschr. physik. Chem.* 2, 6). Der Verfasser hat seine Beobachtungen (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 187) über den Einfluss der Essigsäure auf die Geschwindigkeit der Zersetzung des tertiären Amylacetats noch auf einige weitere Säuren (Chloressigsäuren, Chlor- und Jodwasserstoff) ausgedehnt. Es ergab sich, dass im Allgemeinen neben der katalytischen Wirkung, durch welche die Zersetzung des Amylacetats in Amylen und Essigsäure beschleunigt wird, eine einfache Verdrängung der Essigsäure durch die zugesetzte Säure stattfindet. Die entstehenden Ester zeigen überdies interessante Dissociationserscheinungen im flüssigen Zustande, welche der Verfasser näher zu untersuchen gedenkt. — Vergleicht man die Zersetzungsgeschwindigkeiten des Acetates in den ersten Stadien des Versuchs, wo die störenden Nebenreactionen noch zurücktreten, so ergiebt sich, dass jene Geschwindigkeiten den Affinitätscoëfficienten der betreffenden Säuren ungefähr entsprechen. Es ist dies insofern von Bedeutung, als man es im vorliegenden Falle nicht, wie gewöhnlich, mit den wässrigen Lösungen, sondern mit den wasserfreien Säuren zu thun hat. Horstmann.

Ueber die Reactionsgeschwindigkeit zwischen dem isländischen Doppelspath und einigen Säuren von W. Spring (*Zeitschr. physik. Chem.* 2, 13). Der Verfasser hat seine früheren Versuche (vergl.

diese Berichte XX, Ref. 357) mit Doppelspath statt Marmor wiederholt, um den Einwurf zu begegnen, dass die Marmorproben nicht nothwendig untereinander vergleichbar gewesen sein könnten. Von den neuen Resultaten mag hervorgehoben sein, dass die Spathkrystalle bedeutend langsamer gelöst werden als der Marmor. Die Lösungsgeschwindigkeit ist für alle Spaltungsflächen gleich gross, für Schnittflächen parallel und senkrecht zur krystallographischen Axe aber ist sie grösser, namentlich in höherer Temperatur. Horstmann.

Ueber die Bildungswärme der Quecksilberverbindungen von Jul. Thomsen (*Zeitschr. physik. Chem.* 2, 21). Vergl. das folgende Referat. Horstmann.

Ueber die Bildungswärme der Quecksilberverbindungen von W. Nernst (*Zeitschr. physik. Chem.* 2, 23). Ostwald war zu der Vermuthung geführt worden, dass die Bildungswärme der Quecksilberverbindungen von Thomsen unrichtig bestimmt sei, weil die angegebenen Zahlen der Analogie zwischen Quecksilber, Kupfer und Silber, sowie auch dem Verhalten der Quecksilberverbindungen in galvanischen Elementen nicht entsprechen, und weil einige ältere Messungen abweichende Werthe ergeben hatten. Thomsen, dem diese Zweifel mitgetheilt wurden, hat dieselben anerkannt; auf Grund einiger vorläufiger Versuche schätzt er, dass alle früher von ihm angegebenen Bildungswärmen um 8.67 Cal. für jedes Hg, welches in die Verbindung eingeht, zu gross ausgefallen seien. — Der Verfasser hat der gleichen Anregung folgend die Bildungswärme des Quecksilberbromids direct gemessen, und gleich 40.5 Cal. gefunden, während Thomsen 50.6 angiebt. Die Zahlen Thomsen's wären nach diesem Ergebniss also um ca. 10.1 Cal. zu gross. — Die hiernach corrigirten Werthe passen in der That weit besser zu den erwähnten anderweitigen Beobachtungen. Die Ursache der Divergenz liegt vermuthlich darin, dass die von Thomsen benutzte Reduction des Mercuronitrats durch schweflige Säure zur calorimetrischen Messung ungeeignet ist. Das Quecksilber wird dabei als feiner Staub erhalten, welcher nach sorgfältigem Auswaschen noch Schwefelsäure und Salpetersäure enthält. Ausserdem erscheint es dem Verfasser nicht unwahrscheinlich, dass darin in Folge der Oberflächenspannung eine Energiemenge angehäuft sei, welche die beobachtete Differenz zum grösseren Theil erklären könnte. — Die Bildungswärme des Quecksilberbromids aus Bromür und Brom, und die Bildungswärme des Cadmiumbromids aus den Elementen fand der Verfasser mit dem gleichen Apparate in guter Uebereinstimmung mit Thomsen's Angaben. Horstmann.

Ueber die Verbrennungswärmen organischer Verbindungen von F. Stohmann (*Zeitschr. physikal. Chemie* II, 29). Tabellarische Zusammenstellung der sämmtlichen Verbrennungswärmen, welche der

Verfasser mit verschiedenen Mitarbeitern bis jetzt ermittelt hat. Jeder Angabe ist beigefügt, wo dieselbe in dem *Journ. für prakt. Chem.* zuerst veröffentlicht wurde.

Horstmann.

Zur Theorie der Lösungen von W. Ostwald (*Zeitschr. physikal. Chemie* II, 36). Der Verfasser theilt vorläufig mit, dass man aus der Dissociationshypothese von Arrhenius (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 45) das von ihm empirisch aufgefundene Verdünnungsgesetz der Elektrolyte ableiten könne. Diese Uebereinstimmung spricht nach ihm wesentlich zu Gunsten der Arrhenius'schen Anschauungen.

Horstmann.

Ueber die verschiedenen Formen des chemischen Gleichgewichtes in heterogenen Systemen von W. Bakhuis-Roozeboom (*Rec. trav. chim.* VI, 262). Die sehr umfangreiche Abhandlung beschäftigt sich eingehend mit der Classification der verschiedenen Arten des chemischen Gleichgewichtes.

Horstmann

Ueber die dreifachen und mehrfachen Punkte als Uebergangspunkte betrachtet von W. Bakhuis-Roozeboom (*Rec. trav. chim.* VI, 304). Verfasser will als Uebergangspunkt (*point de transition*) ausschliesslich die singulären Punkte in den Diagrammen des chemischen Gleichgewichtes bezeichnen, in welchen das betrachtete System in drei oder mehr Phasen gleichzeitig bestehen kann (z. B. Wasser als Eis, als Flüssigkeit und als Dampf). Die Bedeutung solcher Punkte wird näher erörtert und an Beispielen verdeutlicht.

Horstmann.

Ueber den Astrakanit und die wasserhaltigen Doppelsalze im Allgemeinen von W. Bakhuis-Roozeboom (*Rec. trav. chim.* VI, 333). Einige Beobachtungen über die Löslichkeit von Doppelsalzen, welche dem Verfasser für seine theoretischen Anschauungen von Wichtigkeit schienen.

Horstmann

Ueber die Ursache der Aenderungen des specifischen Drehungsvermögens unter dem Einfluss verschiedener Lösungsmittel von G. J. W. Bremer (*Rec. trav. chim.* VI, 255). Kritische Bemerkungen zu der Abhandlung von Pribram (*diese Berichte* XX, 1840).

Horstmann.

Mathematische Spectralanalyse des Magnesiums und der Kohle von A. Grünwald (*Wiener Monatsh. für Chem.* VIII, 650). Ein auszüglicher Bericht ist nicht möglich (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 724).

Horstmann.

Ueber die elektrische Leitungsfähigkeit der Lösungen neutraler Salze von G. Jäger (*Wiener Monatsh. für Chem.* VIII, 721). Verfasser hat das Leitungsvermögen der Lösungen einiger Salze des Bleis, des Silbers, des Zinks und des Kupfers bei verschiedenen Con-

centrationen gemessen. Aus seinen Resultaten zieht er den Schluss, dass die Grenzwerthe, welchen das moleculare Leistungsvermögen bei grosser Verdünnung zustrebt, nicht für alle Salze gleichgross sei.

Horstmann.

Ueber die relativen Eigenschaften der molecularen elektrischen Leitungsfähigkeit von Salzlösungen von G. Jäger (*Wiener Monatsh. für Chem.* VIII, 725). Die Mittheilung knüpft an theoretische Betrachtungen des Verfassers an, welche in *diesen Berichten* XX, Ref. 674 erwähnt sind.

Horstmann.

Die Entwässerung der metallischen Hydroxyde durch die Wärme, mit besonderer Rücksicht auf die Polymerisation der Oxyde und auf das periodische Gesetz von T. Carnelley und J. Walker (*Journ. chem. soc.* 53, 59—101). Die hydratischen Oxyde, welche durch kalte Fällung dargestellt und mindestens 10 Tage lang an freier Luft getrocknet waren, wurden steigenden Temperaturen ausgesetzt, um den Verlauf der Entwässerung kennen zu lernen. Jede Versuchstemperatur wurde zwei Stunden lang constant gehalten; alsdann wurde das betreffende Präparat abgekühlt und gewogen, bevor man es auf die nächst höhere Temperatur erhitzte. Die Versuche erstreckten sich auf die Hydrate von Ag_2O, HgO, Al_2O_3, In_2O_3, Tl_2O_3, SiO_2, TiO_2, ZrO_2, SnO_2, CeO_2, PbO_2, Sb_2O_3, Bi_2O_3, Fe_2O_3, Co_2O_3, und Ni_2O_3. Die Erhitzung geschah in einer Muffel bis über 800° und schliesslich eventuell noch vor der Gebläselampe. Es ergab sich, dass im Allgemeinen keine Hydrate von bestimmter Zusammensetzung existiren, die durch ein grösseres Temperaturintervall hindurch beständig bleiben. Die einzige Ausnahme wurde bei dem Cerium constatirt. Das untersuchte Präparat erreichte bei 385° die Zusammensetzung $CeO_2 + 2H_2O$, und behielt dieselbe unverändert bei bis ca. 600°. In allen andern Fällen änderte sich die Zusammensetzung von Neuem bei jeder weiteren Erhöhung der Temperatur um ca. 10°. —

Zur Erklärung nehmen die Verfasser an, dass sich durch Condensation eine sehr grosse Anzahl von Hydraten bilden könnten, deren Moleculargewicht in demselben Maasse grösser werde, wie sich der Wassergehalt vermindert, bis man schliesslich zu dem wasserfreien Oxyd gelangt, dessen Molecularformel folglich ebenfalls vielfach grösser sein müsse, als gewöhnlich angenommen wird. Die scheinbar nächstliegende Annahme, dass durch unvollständige Zersetzung ein Gemisch des Oxyds mit einem oder mehreren Hydraten entstehe, wird nicht in Erwägung gezogen. Vielmehr scheinen die Verfasser unbedenklich die augenblickliche Zusammensetzung ihrer Präparate für diejenige eines der vermutheten Hydrate anzusehen; sie wagen es sogar, daraus Schlüsse auf die Moleculargrösse der Hydrate und des wasserfreien Oxydes zu ziehen. — Die Temperaturen, bei welchen die Hydrate

vollständig zersetzt werden, scheinen sich innerhalb der Gruppen und Reihen des periodischen Gesetzes in annähernd regelmässiger Weise zu ändern.

Horstmann.

Eine Ausdehnung von Mendelejeff's Theorie der Flüssigkeiten auf die Discussion der elektrischen Leitungsfähigkeiten wässriger Lösungen von H. Crompton (*Journ. chem. soc.* 53, 116). Verfasser sucht zu zeigen, dass die Aenderungen des elektrischen Leitungsvermögens wässriger Lösungen mit der Concentration zu ähnlichen Schlüssen bezüglich der Constitution der Lösungen Anlass geben, wie die Aenderungen der Dichte nach Mendelejeff (vgl. *diese Ber.* XX, Ref. 311 und 497), wenn man nur statt der ersten die zweiten Differentialquotienten in Betracht zieht. Diese Differentialquotienten erscheinen als lineare Functionen des Procentgehaltes innerhalb gewisser Abschnitte, an deren Grenzen Discontinuität eintritt. Diese Grenzen fallen mit der Zusammensetzung bestimmter Hydrate zusammen. — Die Betrachtung stützt sich auf die Versuchsdaten von Kohlrausch.

Horstmann.

Notiz über elektrolytische Leitung und über Anzeigen einer Aenderung in der Constitution des Wassers; Zusatz zu der vorangehenden Mittheilung von H. E. Armstrong (*Journ. chem. soc.* 53, 125). Verfasser spricht seine Ueberzeugung aus, dass die Bildung bestimmter Hydrate für den Vorgang der elektrolytischen Leitung in wässrigen Lösungen von wesentlicher Bedeutung sei.

Horstmann.

Ueber die abnehmende Löslichkeit der Sulfate von A. Etard (*Compt. rend.* 106, 208). Verfasser giebt die Löslichkeitscurven einer grösseren Anzahl von Sulfaten, die er bis zu höheren Temperaturen untersucht hat. Dieselben zeigen alle ein Maximum und darüber hinaus abnehmende Löslichkeit (vgl. über das Kupfersulfat *diese Ber.* XX, Ref. 446). Die Abnahme beginnt bei den Salzen des Cadmiums, des Zinks, des Mangans und des Eisens schon unter 100°, bei den übrigen Salzen erst höher. Nach den vorhandenen Angaben glaubt der Verfasser, dass die abnehmende Löslichkeit eine Eigenschaft der Salze zweibasischer Säuren oder zweiwerthiger Basen (z. B. der Kalksalze) sei. — Eingehendere Mittheilungen werden gemacht über die Löslichkeit der Sulfate des Zinks, des Mangans und des Kaliums.

Horstmann.

Ueber die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 106, 355). Thermodynamische Betrachtungen, die nichts Neues enthalten.

Horstmann.

Wirkung des Lichtes auf die Wärmeleitungsfähigkeit des krystallinischen Selens von M. Bellati und S. Lussana (*Gazz. chim.* XII, 1887, 391—405). Die Methode, nach welcher die Verfasser ihre Versuche anstellten, war analog der von Senarmont bei den

Krystallen angewandten, nur gebrauchten sie an Stelle des Wachses, um die Figur und die Grösse einer bestimmten isothermen Linie festzulegen, ein Doppeljodid des Quecksilbers und Kupfers. Dasselbe zeigt bei gewöhnlicher Temperatur eine lebhaft rothe Färbung und nimmt beim Erwärmen über 70° eine dunkle Chokoladenfarbe an. Nach dem Erhitzen über 70° und nachherigem Abkühlen, tritt die ursprüngliche Färbung erst wieder bei 60° ein. Was den verwendeten Apparat im Einzelnen, die nöthigen Correcturen und Vorsichtsmaassregeln anbetrifft, so muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden, nur sei erwähnt, dass das verwendete Sonnenlicht, indem man es durch eine ammoniakalische Kupfersulfatlösung treten liess, seiner Wärmestrahlen beraubt wurde. Aus den in Tabellen zusammengestellten Resultaten folgt, dass die Leitungsfähigkeit des Selens für Wärme durch die Belichtung gesteigert wird. Demstedt.

Die Löslichkeit isomerer organischer Verbindungen von Carnelley und A. Thomson (*Chem. News* **56**, 1887, 145). 1. Für irgend eine Gruppe isomerer, organischer Verbindungen ist die Reihenfolge der Löslichkeit dieselbe, wie die der Schmelzbarkeit, d. h. der am leichtesten schmelzbare Körper ist auch der löslichste. 2. Die Reihenfolge der Löslichkeit zweier oder mehrerer isomerer Verbindungen ist von der Natur des Lösungsmittels unabhängig. 3. Das Verhältniss der Löslichkeit zweier Isomerer in einem gegebenen Lösungsmittel ist constant und ist daher von der Natur des Lösungsmittels unabhängig. Dies sind die Schlüsse, zu welchen die Verfasser durch ihre Untersuchungen gelangt sind. Freund.

Ueber die Zusammensetzung des Wassers dem Volumen nach von Alexander Scott (*Chem. News* **56**, 1887, 175). Der Verfasser hat sich bemüht, das Verhältniss, in welchem sich Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser verbinden, auf das Genaueste zu ermitteln. Vor allem war er darauf bedacht, reinere Gase, sowie ein grösseres Volum derselben in Anwendung zu bringen, als dies in früheren Versuchen geschehen war. Das Abmessen der Gase wurde in ein- und demselben Gefäss vorgenommen und der nach der Explosion verbleibende Rückstand jedesmal analysirt. Der Apparat, dessen sich der Verfasser bediente, ist durch einen Holzschnitt erläutert. Das wahrscheinlichste Verhältnis, in welchem Wasserstoff und Sauerstoff zusammentreten, ist 1.994 : 1. Freund.

Untersuchungen über das Ruthenium; Oxydation des Rutheniums und Dissociation seines Dioxydes von H. Debray und A. Joly (*Compt. rend.* **106**, 100 — 106). Wenn man Ruthenium in der Muffel bei Dunkelrothgluth im Sauerstoffstrom erhitzt, so oxydirt es sich nur langsam und oberflächlich, wird aber schliesslich, wenn man die Masse fein pulverisirt, nahezu vollständig in das indigoblaue,

krystallisirte Dioxyd RuO_2 verwandelt. Erhitzt man im Porcellanrohr und lässt die Temperatur über Silberschmelzhitze steigen, so wird die Masse gleichfalls krystallinisch und an den Stellen des Rohres, deren Temperatur sicherlich 500° nicht überschreitet, setzt sich ein Ring von Dioxydkrystallen ab, neben welchem ein zweiter Ring sich befindet, der bei niedriger Temperatur entstanden, aus einem schwarzen amorphen, anscheinend höheren Oxyd besteht; bei genügender Geschwindigkeit des Gasstromes tritt gleichzeitig der Geruch nach Ozon oder Ueberruthensäure auf; letztere kann sogar in vorgelegtem Wasser aufgefangen und nachgewiesen werden. Die nämlichen Erscheinungen treten auf, wenn Dämpfe von Ueberruthensäure mit Stickstoff verdünnt durch ein hellroth glühendes Porcellanrohr geleitet werden. Hiernach ist also bewiesen, dass die Ueberruthensäure durch Röstung des Metalls oder Dioxydes über 1000° entsteht und durch Temperaturerniedrigung zerfällt, während ein Theil der Säure durch schnelle Abkühlung dem Zerfall entgeht. — Das Dioxyd lässt sich, obgleich es bei hoher Temperatur entsteht, durch Hitze zerlegen: im Vacuum über 1000° erhitzt, zeigt es eine Dissociationsspannung von 15—22 mm; dabei geht es theilweis in Ruthenium über und liefert Sauerstoff, Dioxydkrystalle, das höhere Oxyd (s. oben) und Ueberruthensäure. Die drei letztgenannten Producte wurden auch beim Erhitzen des Dioxydes im Stickstoffstrom beobachtet. Gabriel.

Ueber die Verwendung des Schwefelwasserstoffs zur Reinigung der Kobalt- und Nickelsalze von H. Baubigny (*Compt. rend.* **106**, 132—135). Auf die Beobachtung, dass aus angesäuerter Sulfatlösung durch Schwefelwasserstoff das Nickel schneller als das Kobalt gefällt wird (*diese Berichte* XX, Ref. 768), lässt sich eine Reindarstellung von Kobalt oder Nickel nicht gründen. Ebensowenig fand Verfasser die Reinigungsmethode der beiden Metalle von Delffs (*diese Berichte* XII, 2182) brauchbar, welcher angiebt, dass Schwefelwasserstoff zunächst auf Kobaltacetat und erst dann auf Nickelacetat wirke. Gabriel.

Ueber phosphorsaure Salze des Eisenoxyds und der Thonerde von P. Hautefeuille und J. Margottet (*Compt. rend.* **106**, 135—138). Aehnlich wie sich aus einer Lösung von Kieselsäure und Phosphorsäure Kieselsäurephosphate darstellen lassen (*diese Berichte* XX, Ref. 96), werden aus Lösungen von Eisenoxyd resp. Thonerde in Phosphorsäuretrihydrat folgende Phosphate erhalten. $Fe_2O_3 . 3 P_2O_5 . 6 H_2O$ hellröthliche rhombische Tafeln und $Al_2O_3 . 3 P_2O_5 . 6 H_2O$, farblose Prismen, scheiden sich aus den Lösungen nach 2 bis 3 stündigem Erhitzen auf 100° ab. Werden die Lösungen dagegen schnell auf 150—200° gebracht, so gewinnt man $Fe_2O_3 . 3 P_2O_5 . 4 H_2O$ (schwachröthliche. rectanguläre Blättchen) resp. $Al_2O_3 . 3 P_2O_5 . 4 H_2O$

(lange Nadeln), welche im Gegensatz zu den beiden ersteren Salzen durch Wasser nicht zerlegt werden. Oberhalb 200° bilden sich wasserfreie Phosphate, deren Krystallform jedoch mit der innegehaltenen Temperatur variirt: so ist $Fe_2O_3 . 3 P_2O_5$ bei 200—250° orthorhombisch, bei 250° bis zu beginnender Rothgluth triklin und bei Rothgluth klinorhombisch: $Al_2O_3 . 3 P_2O_5$ krystallisirt regulär in Tetraëdern, Würfeln oder Octaëdern. Gabriel.

Einwirkung der Vanadinsäure auf Alkalifluoride von A. Ditte (*Compt. rend.* 106, 270—272) (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 48). Wird Fluornatrium mit überschüssiger Vanadinsäure im bedeckten Tiegel geschmolzen, die rothe Schmelze mit lauem Wasser ausgezogen und die Lösung eingeengt, so scheidet sich zunächst $3 V_2O_4 . 4 NaF . 18 H_2O$ in orangerothen und dann $V_2O_5 . 4 NaF$ in citronengelben Krystallen aus. Ist dagegen Fluornatrium im Ueberschuss angewandt worden, so gewinnt man ausser den erwähnten orangerothen Krystallen farblose Kryställchen von $V_2O_5 . 8 NaF . 3 H_2O$. Aus einer kochenden, heiss gesättigten Fluornatriumlösung erhält man nach Zusatz überschüssiger, löslicher Vanadinsäure und beim Einengen der entstandenen Lösung zunächst rothe Krystalle von $2 V_2O_5 . 2 NaF . 10 H_2O$ und zuletzt citronengelbe Krystalle von $V_2O_5 . 6 NaF . 5 H_2O$. — Aus concentrirter, heisser Fluorammoniumlösung lassen sich durch Zusatz von löslicher Vanadinsäure hellgelbe Krystalle von $V_2O_5 . 4 NH_4F . 4 H_2O$ (welche durch gelindes Erwärmen in dunkelgrünes $V_2O_5 . 2 NH_4F$ übergehen), ferner schwachgelbliche Nadeln von derselben Zusammensetzung gewinnen. Lässt man überschüssige Vanadinsäure auf kalte, concentrirte Fluorammoniumlösung einwirken, und kocht die entstandene rothe Lösung, so scheiden sich beim Erkalten gelbe Krystalle von $V_2O_5 . 8 NH_4F . 4 H_2O$ und von $V_2O_5 . 4 NH_4F . 4 H_2O$ aus. — Auf Metallfluoride wirkt Vanadinsäure ebenfalls ein und zwar entstehen einerseits Apatit-artige Verbindungen (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 4) andererseits wasserlösliche Verbindungen von Vanadinsäure mit Fluoriden nach Art der oben erwähnten. Gabriel.

Einwirkung der Salzsäure auf Chlorkupfer: salzsaures Chlorkupfer von Engel (*Compt. rend.* 106, 273—275). Chlorkupfer wird aus seiner wässrigen Lösung gemäss dem vom Verfasser aufgestellten Gesetze (*diese Berichte* XIX, Ref. 229) niedergeschlagen, d. h. es wird durch 1 Aeq. Säure nahezu 1 Aeq. Salz gefällt. In Wirklichkeit nimmt die Summe der in Lösung vorhandenen Aequivalente Säure und Salz bei allmählichem Zusatz von Säure zunächst langsam ab, und zwar so lange, bis in 10 ccm etwa 70 Aeq. Salzsäure vorhanden sind, Setzt man nun noch mehr Säure hinzu, so nimmt die Menge der in Lösung vorhandenen Aequivalente Salz merklich zu; diese Erscheinung deutet

darauf hin, dass sich eine Verbindung von Salzsäure mit Chlorkupfer bildet. In der That ist es dem Verfasser gelungen, eine solche Verbindung und zwar $CuCl_2 + 3H_2O + HCl$ in granatrothen Nadeln zu erhalten, als er eine Lösung von Chlorkupfer (0.03—0.025 Aeq. pro 10 ccm) mit Salzsäure bei 20—25° absättigte und auf 0° abkühlte. Die Krystalle färben sich an der Luft sofort unter Salzsäureverlust grün, sind aber in einer Chlorwasserstoffatmosphäre haltbar. — Die braune Farbe der Lösung von Chlorkupfer in concentrirter Salzsäure rührt von dem erwähnten Chlorhydrat her. Gabriel.

Beiträge zur Kenntniss des Schwefels von O. Rössler (*Arch. Pharm.* [3] **25**, 845—858). Die Anwendung des Schwefels zum Zerstören von Pilzen, besonders des Traubenpilzes (Erysiphe Tuckeri) hat den Verfasser veranlasst, eine Untersuchung der verschiedenen Schwefelsorten vorzunehmen. Es hat sich hierbei gezeigt, dass der Stangenschwefel fast frei von Säuren ist; die Schwefelblumen enthalten schweflige Säuren in ziemlicher Menge (100 g ca. 3.142 ccm) und dürften daher zur Zerstörung von Pilzen auf Pflanzen am besten geeignet sein; die Schwefelmilch enthält verhältnissmässig viel unterschweflige Säure (in 100 g ca. 0.15 g unterschweflige Säure). Freund.

Lösung des Bleis in den Röhren der Wasserleitungen von E. Reichardt (*Arch. Pharm.* [3] **25**, 858—877). Freund.

Organische Chemie.

Ueber einige Amidosäuren von O. Rebuffat (*Gazz. chim.* XVII, 1887, 231—236). Nach der Methode von Curtius (*diese Berichte* XVII, 1663) wurde durch Einwirkung von Essigsäure- und Benzoësäureanhydrid Acetylphenylglycin und Benzoylphenylglycin erhalten. — Acetylphenylamidoessigsäure (Acetylphenylglycin) stellt aus siedendem Wasser umkrystallisirt perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 190—191° dar. — Benzoylphenylamidoessigsäure (Benzoylphenylglycin), grosse tafelförmige, bei 63° schmelzende Krystalle. Für die Darstellung des Phenylglycins empfiehlt Verfasser die folgende Vorschrift: 25 g Monochloressigsäure und 45 g Anilin werden in sehr wenig Aether gelöst und mit $1\frac{1}{2}$ L Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Die Flüssigkeit wird zuerst schnell über freiem Feuer, dann auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft und einige Tage zum Krystallisiren sich selbst überlassen. Es gelingt so die Bildung harziger Producte fast ganz zu vermeiden. Wird weniger Wasser als

oben angegeben angewandt, so bildet sich in grösserer Menge Harz. Aus letzterem ist es dem Verfasser gelungen, eine Säure $C_{16}H_{16}N_2O_3$ in Form perlmutterartiger Blättchen, die sich bei 190—195° zersetzen, zu gewinnen. Sie wird angesehen als Phenylglycinphenylamidoessigsäure $\begin{matrix} C_6H_5NH.CH_2.CO \\ C_6H_5 \end{matrix}>N.CH_2.COOH$. Dennstedt.

Chemisches Studium der Aristolochia serpentana [Vorläufige Mittheilung.] von M. Spica (*Gazz. chim.* XVII, 1887, 313—316. Aus dem ätherischen Extract der Wurzeln hat der Verfasser ein aus wässrigem Alkohol in hexagonalen Täfelchen krystallisirendes Stearopten der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ erhalten. Die Substanz schmilzt bei 196—198°, sublimirt theilweise schon unterhalb ihres Schmelzpunktes und siedet gegen 210°. Die alkoholische Lösung ist schwach rechtsdrehend. Dennstedt.

Ueber Anagyris foetida von Nicola Reale (*Gazz. chim.* XVII, 1887, 325—329). Aus dem ätherischen Auszug der Samen konnten ein fettes Oel und zwei harzige Substanzen isolirt werden. Die eine der letzteren von sauren Eigenschaften, vom Verfasser Anagyrsäure benannt, enthält in 100 Theilen 26.01 Kohlenstoff, 6.78 Wasserstoff und 67.21 Sauerstoff. — Aus dem alkoholischen Auszug wurde eine Basis, das Anagyrin isolirt, dem Verfasser die Formel $C_{11}H_{34}NO_8$ zuertheilt. Das amorphe Platinsalz hat die Zusammensetzung $PtCl_4$, Cl_2H_2. $C_{11}H_{34}NO_8$. Dennstedt.

Ueber zwei neue, aus der Rinde von Xanthoxylon senegalense (Artar-root) extrahirte Alkaloïde von Giacosa und Monari (*Gazz. chim.* XVII, 1887, 362—367). Aus der pulverisirten Rinde wird durch Ausziehen mit unterhalb 46° siedendem Petroleumäther ein schweres Oel gewonnen, das besonders, wenn es mit wenig Wasser emulsionirt wird, dicke prismatische Krystalle abscheidet, die aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, bei 120—122—125° schmelzen. Sie enthalten keinen Stickstoff und mit Schwefelsäure und Chloroform behandelt nehmen sie eine dunkelrothe Färbung an. Die Verfasser glauben deshalb es mit einem Pseudocholesterin zu thun zu haben. Die Krystalle sind von einem Oel begleitet, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Durch weiteres Ausziehen der Rinden mit siedendem Alkohol, Verdampfen des Lösungsmittels, Aufnehmen mit verdünnter Natronlauge, Ausschütteln mit Aether und Versetzen des Rückstandes mit alkoholischer Salzsäure, wird ein salzsaures Salz gewonnen, das zwei neue Alkaloïde enthält, die sich, durch Alkali in Freiheit gesetzt, durch Auskochen mit heissem Wasser, in welchem die eine Base unlöslich ist, trennen lassen. Ueber die Zusammensetzung der Basen machen die Verfasser vorläufig keine Angaben. Dennstedt.

Die Einwirkung der Ameisensäure auf französisches Terpentinöl verläuft nach J. Lafont (*Compt. rend.* **106**, 140—142) verschieden je nach den Versuchsbedingungen. Fügt man nämlich zu 2 Th. Terpentinöl (Sdp. 155 — 158°, $[\alpha]_D = -39° 50'$) allmählich 1 Th. krystallisirbare Ameisensäure, indem man Erwärmung vermeidet, lässt die Mischung 17 Tage stehen und giesst dann in Wasser, so fällt ein Oel aus, welches im Wesentlichen aus Terpilenformiat, $C_{10}H_{16} . CH_2O_2$ (Sdp. 135 — 138° unter 4 cm Druck, Dichte 0.9986 bei 0°, $[\alpha]_D = -69° 25'$) besteht; daneben sind in kleinen Mengen Terpindiformiat, $C_{10}H_{16}\ 2\ CH_2O_2$ (Fraction 170 — 180° in vacuo) und ein Diterpilen (Fraction 205—215°, $[\alpha]_D = -14° 15'$) vorhanden. Erhitzt man die eingangs erwähnte Mischung dagegen auf 100° 12 Stunden lang, so bildet sich fast ausschliesslich inactives Diterpilen, $C_{20}H_{32}$, welches bei 205 — 215° unter 4 cm Druck siedet, die Dichte 0.9404 bei 0° besitzt und eine zähe, schwachgelbe Flüssigkeit darstellt. Gabriel.

Ueber Synthesen in der Chinolinreihe mittelst Acetylacetons und seiner Derivate von Alphonse Combes (*Compt. rend.* **106**, 142 — 145). Wenn man das aus Acetylaceton (vgl. *diese Berichte* XXI, Ref. 11) und Anilin entstehende Anilid, $CH_3 . CO . CH_2 . C(NC_6H_5) . CH_3$ (Schmp. 48°, Sdp. 285—288°) mit Schwefelsäure behandelt (nach Maassgabe der Versuche von C. Beyer, *diese Berichte* XX, 1767), so entsteht unter Wasseraustritt α-γ-Dimethylchinolin. In analoger Weise wurden dargestellt 1. aus dem Anilid des Methylacetylacetons, $CH_3 . CO . CH(CH_3) . C:(NC_6H_5)CH_3$, das α-β-γ-Trimethylchinolin (Sdp. ca. 285°, Schmp. 65°; Platinsalz vom Schmp. 215°); 2. aus dem *p*-Toluidid des Acetylacetons das *p*-α-γ-Trimethylchinolin (Schmp. 39—40°, Sdp. 281—282°; Platinsalz schmilzt bei 220° unter Zerfall); 3. aus dem *o*-Toluidid des Acetylacetons das *o*-α-γ-Trimethylchinolin (Sdp. 280°; sein Platinsalz zerfällt ohne zu schmelzen bei 255—260°). Gabriel.

Notiz über die Verbindungen von Phenolaten mit Kupfer- und Quecksilberchlorid von A. Gabriel Pouchet (*Compt. rend.* **106**, 276—277). Durch allmählichen Zusatz von concentrirter Sublimatlösung zu einer Mischung von 2 Vol. Phenol, 1 Vol. Natronlauge (40° 13') und 10 Vol. Wasser erhält man eine weisse Fällung von $(C_6H_5O)_2Hg . Hg_2Cl_2 . 4\ H_2O$ (Quecksilberphenolatcalomel). Analoge Verbindungen, nämlich $(C_{10}H_7O)_2Hg . Hg_2Cl_2 . 4\ H_2O$, $(C_{14}H_9O)_2Hg . Hg_2Cl_2 . 4\ H_2O$, ferner $(C_6H_5O)_2Cu . Cu_2Cl_2 . 4\ H_2O$, $(C_{10}H_7O)_2Cu . Cu_2Cl_2 . 4\ H_2O$ lassen sich ähnlich aus β-Naphtol und α-Anthrol resp. aus Kupferchlorid darstellen. Diese Körper können statt Calomels oder rothen Quecksilberoxydes in grossen Mengen ohne Vergiftungsgefahr injicirt werden. Gabriel.

Ueber die Franceïne von C. Istrati (*Compt. rend.* 106, 277—280). Unter Franceïnen versteht Verfasser die Farbstoffe, welche durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf höher gechlorte Benzole (Tetra-, Pentachlorbenzol u. s. w.) entstehen (vgl. *diese Berichte* XX, Ref. 695). Sowohl aus Pentachlorbenzol wie aus Pentachlornitrobenzol bilden sich dabei je 2 Franceïne. Das eine Franceïn aus Pentachlorbenzol (metallisch glänzend, schwärzlichgrün reflectirend, eine grünlichrothe, dichroïtische Lösung gebend) hat die Formel $C_{18}HCl_5O_5$. Gabriel.

Ueber die geistige Gährung der Galactose von Em. Bourquelot (*Compt. rend.* 106. 283—286). Dass Galactose vergährt, wird von einigen Autoren behauptet, von anderen bestritten. Der Verfasser weist in vorliegender Arbeit nach, dass reine Galactose mit Bierhefe bei 15—16° nicht vergährt, wohl aber in geistige Gährung übergeht, wenn ihr Glucose, Laevulose oder Maltose zugesetzt wird. Gabriel.

Ueber Galactosecarbonsäure von Maquenne (*Compt. rend.* 106, 286—288). Wird Galactoselösung mit Blausäure versetzt einige Tage lang stehen gelassen, so verschwindet die ursprüngliche Rechtsdrehung allmählich vollständig, und es scheidet sich ein krystallinischer, bräunlicher Niederschlag von Galactosecarbonsäureamid, $C_7H_{15}NO_7$, ab, besonders wenn man die überschüssige Blausäure durch einen Luftstrom verjagt. Das Amid krystallisirt aus heisser Essigsäure in mikroskopischen Nadeln, ist wenig in Wasser, fast nicht in Alkohol löslich, schmilzt unter Bräunung und Gasentwickelung bei 194° und geht beim Kochen mit Alkali in Galactocarbonsäure, $C_7H_{14}O_8$, über. Letztere, aus dem Barytsalz durch die nöthige Schwefelsäuremenge abgeschieden, bildet sehr feine Nadeln, welche sich sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol lösen, bei 145° schmelzen, bei höherer Temperatur unter Bräunung zerfallen und nicht merklich optisch activ sind. Das Baryumsalz, $C_{14}H_{26}O_{16}Ba$, mikroskopische Nadeln, löst sich langsam in Wasser, nicht in Alkohol und hat die Drehung $[\alpha]_D$ = ca. + 5° 30'. Gabriel.

Ueber Hydrodiphtallactonsäure und Hydrodiphtalyl von Eduard Hasselbach (*Ann.* 243, 249—272). Bei der Reduction des Phtalsäureanhydrids mit Zink und Eisessig entstehen nach Wislicenus (*diese Berichte* XVII, 2178) neben Phtalid $CO\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}\right\}CH_2$ das Diphtalyl $CO\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}\right\}C = C\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}\right\}CO$ und dessen Wasserstoffadditionsproducte Hydrodiphtalyl $CO\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}\right\}CH - CH\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}\right\}CO$ und Hydrodiphtallactonsäure $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}\right\}CO$.

(Verfasser hat gefunden, dass man Diphensäureanhydrid auf analoge Weise nicht zu reduciren vermag und ebenso wenig gelingt nach H. Winzer die Reduction des Camphersäureanhydrids.) Da Graebe und Schmalzigaug (*diese Berichte* XVIII, Ref. 270) das Diphtalyl genauer untersucht haben, hat sich Verfasser auf das Studium der beiden letztgenannten Reductionsproducte, d. i. des Hydrodiphtalyls und der Hydrodiphtallactonsäure beschränkt.

1. Hydrodiphtallactonsäure wird nach dem Verfahren von Wislicenus in einer Ausbeute von 3,5—4 pCt., und wenn man die Operationsdauer auf 5 Stunden erhöht, bis zu 5 pCt. des angewandten Anhydrids gewonnen; sie geht durch 6—7 stündige Digestion mit concentrirtester Jodwasserstoffsäure bei 200° in die Dibenzyldi-*o*-carbonsäure $(CO_2H.C_6H_4.CH_2)_2$ von Wislicenus, und durch Kochen mit Kalilauge in das Kalisalz der Hydroxydiphtalylsäure $CO_2K.C_6H_4.CH_2.CH(OH).C_6H_4.CO_2K$ über. Letztere wird durch Erhitzen auf ca. 120°, sowie beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol unter Wasserabspaltung in Hydrodiphtallactonsäure zurückverwandelt und liefert ein Silbersalz $C_{16}H_{12}Ag_2O_5$, welches beim Erhitzen Wasser und Phtalsäureanhydrid abspaltet und durch Jodäthyl den entsprechenden (nicht ganz reinen) Aethylester als bräunlichen Syrup ergiebt. — Erhitzt man (nach Maassgabe der Versuche mit Phtalid von W. Wislicenus *diese Berichte* XVIII, 172) 1 Th. Hydrodiphtallactonsäure mit 2—3 Th. Cyankalium 4 Stunden lang auf ca. 215°, fällt die wässrige Lösung des Reactionsproductes mit Salzsäure, löst den bräunlich gelben Niederschlag in verdünnter Natronlauge, entfärbt diese Lösung mit Thierkohle und fügt nach der Filtration Salzsäure hinzu, so fällt ein weisser Niederschlag, welcher aus 80 pCt. heisser Essigsäure in mikroskopischen Nadeln anschiesst und eine mit der Hydrodiphtallactonsäure isomere Säure, nämlich Stilbendi-*o*-carbonsäure $CO_2H.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.CO_2H$ darstellt, und deren Kalisalz anscheinend durch Abspaltung von NCH aus dem Kalisalz einer intermediär entstandenen Säure $CO_2K.C_6H_4.CH_2.CH(CN).C_6H_4.CO_2K$ hervorgegangen ist. Die Stilbendicarbonsäure ist zweibasisch, liefert ein flockiges Silbersalz $C_{16}H_{10}O_4Ag_2$ und einen bei 79—80° schmelzenden Aethylester, $C_{16}H_{10}O_4(C_2H_5)_2$ in kleinen Nadeln und schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 263—264°, während sie sich bei langsamem Erhitzen theilweise bereits bei 250° verflüssigt; sie lagert sich beim Schmelzen in die isomere Hydrodiphtallactonsäure um (vergl. in *diesen Berichten* X, 2203 das analoge Verhalten der Zimmt-*o*-carbonsäure. Der Ref.) und wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (160°) zu Dibenzyldi-*o*-carbonsäure reducirt.

2. Hydrodiphtalyl $CO\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}\right\}CH.CH\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}\right\}CO$ wird nach Wislicenus (loc. cit.) in einer Ausbeute von höchstens 1.6 pCt. des Phtalsäureanhydrids gewonnen; es schmilzt bei 250° (nicht 228°) und wird von Kalilauge gelöst unter Bildung des Kalisalzes der Dioxydibenzyldi-*o*-carbonsäure, $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).CH(OH).C_6H_4.CO_2H$ (Silbersalz $C_{16}H_{12}O_6Ag_2$), welche jedoch aus ihrer alkalischen Lösung nicht unverändert abgeschieden werden kann. Versetzt man nämlich diese Lösung mit Essigsäure, so fällt allmählich statt der Dioxydibenzyldicarbonsäure eine um H_2O ärmere, zweibasische Säure ($C_{16}H_{12}O_5$) Dehydrodioxydibenzyldicarbonsäure ($= CO_2H.C_6H_4.\underset{\underset{O}{\diagup\!\!\!\diagdown}}{CH.CH}.C_6H_4.CO_2H$ oder $CO_2H.C_6H_4.CH:C(OH).C_6H_4.CO_2H$) krystallinisch aus (Silbersalz $C_{16}H_{10}O_5Ag_2$), während man bei Anwendung von Salzsäure (statt der Essigsäure) eine amorphe Fällung erhält, in welcher neben Hydrodiphtalyl anscheinend eine einbasische Säure $C_{16}H_{12}O_5$ vorhanden ist. Die Dehydrosäure geht durch Erhitzen für sich oder mit Essigsäureanhydrid, und die amorphe Fällung durch Erhitzen mit Essigsäure völlig in Hydrodiphtalyl über. — Verf. hat schliesslich constatirt, dass bei der Reduction des Diphtalyls mit Zink und Kalilauge (nach Graebe und Schmalzigaug loc. cit.) nicht lediglich Hydrodiphtalyl entsteht: hiernach ist die intermediäre Bildung von Dioxybenzylcarbonsäure in dem Reactionsgemisch von Diphtalyl, Zink und Kalilauge als sicher anzunehmen. Gabriel.

Die Reductionsproducte der Nitrokohlenwasserstoffe und Alkylnitrite von Dunstan und T. S. Dymond (*Chem. News* 56, 132). Bei Anwendung von Eisenhydroxydul als Reductionsmittel wird Aethylnitrit in der Weise zerlegt, dass mehr als zwei Drittel des darin vorhandenen Stickstoffs in gasförmigem Zustande als Stickoxyd und freier Stickstoff entweichen; der Rest erscheint in Form von Ammoniak und Aethylamin. Bei der Reduction von Nitrokohlenwasserstoffen, wie z. B. Nitroäthan entsteht neben Aethylamin und Ammoniak eine stark riechende Substanz, die noch weiter untersucht werden soll. Freund.

Bemerkungen über die Verbreitung des Berberins von F. A. Flückiger (*Arch. Pharm.* [3], 25, 841—845). C. Schilbach hat im *Arch. Pharm.* 1887, 158—159 eine Uebersicht derjenigen Pflanzen gegeben, welche Berberin enthalten. Der Verfasser knüpft hieran einzelne Bemerkungen (vergl. *diese Berichte* XX, 331, Ref.). Freund.

Naregamia Alata, die »goanesische Ipecacuanha« von David Hooper (*Pharm. Journ. Trans.* 1887, 317). Die Wurzel der Naregamia Alata, einer Pflanze, welche an der Malabarküste wächst, dient den

Eingeborenen zur Bereitung eines Brechmittels. Der ätherische Extract der Wurzel enthält ein Alkaloïd, welches mit Schwefelsäure und Salzsäure krystallinische Salze bildet und von dem Verfasser mit dem Namen »Naregamin« belegt worden ist. Freund.

Das Hirseöl und seine Spaltungsproducte von G. Kassner (*Arch. Pharm.* [3], 25, 1081—1101). (Vergl. *diese Berichte* XX. 558, Ref.). Zur Darstellung der freien Oelsäure wurde eine grössere Menge Hirseöl, welches vorher vom Parnicol getrennt worden war, mit Bleioxyd verseift, das Reactionsproduct vom Wasser befreit, getrocknet und mit Aether behandelt, welcher den grössten Theil des Bleisalzes löst. Durch Zusatz von Schwefelsäure zum ätherischen Auszug wurde die Säure in Freiheit gesetzt und durch Verdunsten des Aethers in Form einer hellgelben, öligen Flüssigkeit gewonnen. Die Analyse der freien Säure, sowie ihres Natrium- und Silbersalzes führen zur Formel $C_{18}H_{32}O_3$; die erhaltene Verbindung wäre somit der Ricinstearolsäure isomer. Da aber solche ungesättigten Oxysäuren in den natürlichen Oelen und Fetten kaum vorkommen, dagegen leicht aus den entsprechenden Propiolsäuren durch Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs entstehen, so glaubt der Verfasser, dass in der Hirsefrucht selbst die Säure $C_{18}H_{32}O_2$ enthalten sei. Die gewonnene Oxyhirseölsäure ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Petroläther, Benzol mit grosser Leichtigkeit löslich und giebt mit Alkalien seifenartige Verbindungen. Das Blei-, Calcium- und Baryumsalz ist in Aether löslich. Die Oxydation der Säure wurde in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat ausgeführt. Nach dem Ansäuern des Reactionsproductes ging mit den Wasserdämpfen eine Substanz über, welche zwischen 194—200° siedet und deren Analyse auf die Formel $C_6H_{12}O_2$ ungefähr stimmende Zahlen lieferte. Der Verfasser vermuthet, dass dieser Körper mit der bei 199.7° siedenden Isobutylessigsäure identisch sei. Mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig ist ein Körper, der beim Erkalten der Flüssigkeit sich in Krystallen ausscheidet, welche bei 107° bis 108° schmelzen, sowie ein Oel, welches beim Abkühlen zu einer salbenartigen Masse erstarrt. Der erstere lässt sich acetyliren und ist wahrscheinlich eine Oxycapronsäure von der Formel $C_6H_{12}O_3$. Das letztere wurde mit alkoholischer Natriumhydratlösung behandelt und das so gewonnene Natronsalz in das Silbersalz überführt. Dieser Säure kommt jedenfalls die Formel $C_{13}H_{25}\left\{\begin{matrix}(OH)_2\\COOH\end{matrix}\right.$ zu; sie ist in Wasser unlöslich, wird aber von Alkohol und Aether leicht aufgenommen. Sie liefert eine Acetverbindung, welche zum Unterschiede von der Säure in Alkohol kaum löslich ist. Beim Schmelzen der Hirseölsäure mit Kalihydrat wurde Essigsäure, Laurinsäure, ferner ein noch unbekannter, vermuthlich 6 Atome Kohlenstoff enthaltender Körper, sowie geringe Mengen von Buttersäure und

Oxalsäure in dem Reactionsproduct aufgefunden. Die trockene Destillation des Hirseöls ergab eine Säure, der vielleicht die Formel $C_9H_{16}O_2$ oder $C_{10}H_{18}O_2$ zukommt. In seinen Schlussfolgerungen gelangt der Verfasser, hauptsächlich gestützt auf das Verhalten des Hirseöls gegen Permanganat und bei der Kalischmelze, zu der Ansicht, dass der Hirseölsäure die Formel $C_{20}H_{36}O_2$ und die Constitution $(C_6H_{12}) : CH . CH : CH . (CH_2)_{10} . COOH$ zuzuertheilen sei, wobei die Natur des Complexes (C_6H_{12}) noch unbekannt sei. Freund.

Gleditschia Triacanthos von B. H. Paul und A. J. Cownley (*Pharm. Journ. Trans.* 1887, 317). Nach den Angaben von Goodman und Claiborne sollen die Blätter von Gleditschia Triacanthos ein Alkaloïd — des Stanocarpin — enthalten, welches in seiner Eigenschaft locale Anästhesie zu erzeugen, dem Cocaïn ähnelt. Die Verfasser haben die Blätter jener Pflanze eingehend untersucht, das erwähnte Alkaloïd jedoch darin nicht nachweisen können. Sie machen darauf aufmerksam, dass es aus der Beschreibung, welche Goodman und Claiborne über die von ihnen untersuchte Pflanze gegeben haben, nicht mit Sicherheit hervorgeht, ob diese in der That Gleditschia Triacanthos gewesen sei. Freund.

Physiologische Chemie.

Veränderungen in der Zusammensetzung der Muskeln bei Ermüdung von A. Monari (*Gazz. chim.* 17, 1887, S. 367—379). Nach verschiedenen Methoden (Liebig, Neubauer, Städeler), die übrigens unter einander wenig übereinstimmende Resultate lieferten, wurden die Mengen von Kreatin und Kreatinin in den Muskeln in Ruhe gewesener Hunde bestimmt und aus den Resultaten folgende Schlussfolgerungen gezogen: Der in Ruhe befindliche Muskel reagirt nicht alkalisch oder neutral (du Bois-Reymond), sondern sauer (Battestini und Moleschott) und man gewinnt aus ihm viel primäres Kaliumphosphat. Das letztere wirkt auf das Kreatin ebenso wie andere Säuren und verwandelt es theilweise in Kreatinin. Selbst nach der Methode von Neubauer mit basischem Bleiacetat erhält man stets einen sauren Rückstand und das Kreatinin steht in directer Beziehung zur Menge der Säure. Sorgt man aber für genaue Neutralisation der letzteren, so giebt Neubauer's Methode die besten Resultate. Die Vorschrift von Städeler und die Behandlung mit Baryt sind auszuschliessen; erstere wegen ungenügender Extraction,

letztere, weil sich andere Zersetzungsproducte auf Kosten des Kreatins und Kreatinins bilden, wie Sarkosin und vielleicht Methylhydantoïn. Die mittlere Menge des Kreatins in ruhenden Muskeln beträgt 0.325 pCt. und des Kreatinins 0.066 pCt. Aus einer zweiten Versuchsreihe von Muskeln ermüdeter Hunde werden die folgenden Schlussfolgerungen gezogen: Sowohl die Menge des Kreatins, als des Kreatinins wird im Muskel durch Ermüdung erhöht und die Menge des letzteren kann die des ersteren um die Hälfte übersteigen. Manchmal ist die Menge des Kreatins im ermüdeten Muskel geringer, als im ruhenden und dann findet man grössere Mengen von Kreatinin. Das letztere wird durch Umwandlung des Kreatins gebildet. Gleichzeitig wird eine neue Base, das Xanthokreatinin, gefunden, deren Menge man zu $^1/_{10}$ des Kreatinins annehmen kann. Dennstedt.

Eine langandauernde Anästhesie mittelst der P. Bert'schen Mischung von Stickoxydul (85) und Sauerstoff (15) unter Druck hat Claude Martin (*Compt. rend.* 106, 290—291) an einem Hunde vorgenommen. Die Bewusstlosigkeit dauerte 72 Stunden und ging ohne nachtheilige Folgen vorüber. Gabriel.

Ueber die antiseptischen Eigenschaften einiger Fluorverbindungen von William Thomson (*Chem. News* 56, 132). Der Verfasser hat die Beobachtung gemacht, dass eine ganze Reihe von Fluorbindungen stark antiseptisch wirken. Zum Conserviren von Nahrungsmitteln eignet sich besonders das Natriumfluorsilicat; dasselbe ist nicht giftig, geruchlos und löst sich nur schwer in Wasser. Freund.

Ueber Unfälle durch Kohlenoxyd von N. Gréhant (*Compt. rend.* 106, 289). Verfasser bestätigt seine frühere Beobachtung (1878), dass im arteriellen Blute von Thieren, welche in einer $^1/_{1000}$ Vol. Kohlenoxyd enthaltenden Atmosphäre athmen, sich die Hälfte des Hämoglobins mit Kohlenoxyd verbindet. Die tödtliche Dosis Kohlenoxyd in der Atmosphäre beträgt für Sperlinge $^1/_{450}$, für Hunde $^1/_{250}$, für Kaninchen $^1/_{70}$. Gabriel.

Analyse der physiologischen Wirkung des Cocaïns von M. Lafont (*Compt. rend.* 105, 1178—1281). Gabriel.

Analytische Chemie.

Ueber die Anwendbarkeit des dithiocarbaminsauren Ammons in der Analyse von J. Klein (*Rep. analyt. Chem.* VII, 629—639, 645—654). Die Eigenschaft gewisser Schwefelverbindungen in frisch gefälltem Zustande oxydirt und dadurch wieder löslich zu werden, hat den Verfasser veranlasst, eine Methode aufzusuchen, bei welcher die Bildung derartiger Sulfide vermieden wird. Er hat deshalb das Verhalten des dithiocarbaminsauren Ammons, welches in 50procentiger wässeriger Lösung sehr beständig ist, gegen die Metalle der verschiedenen Gruppen untersucht. Versetzt man eine heisse Lösung von Kupfersulfat mit dem erwähnten Reagens und kocht man noch einige Secunden, so erhält man einen gelben Niederschlag von dithiocarbaminsaurem Kupfer $(CS<^{NH_2}_{S})_2Cu$, welcher sich gut filtriren lässt und in Salpetersäure leicht, in concentrirter Salzsäure bei längerem Kochen löslich ist. Glüht man den getrockneten Niederschlag im Wasserstoffstrom mit Schwefel, so geht er in Kupfersulfür über. Bei der Analyse von Silbermünzen wird aus der salpetersauren Lösung das Silber mit Salzsäure gefällt und das durch Abdampfen mit Salzsäure von der Salpetersäure befreite Filtrat mit dithiocarbaminsaurem Ammon versetzt. — In einer Lösung von Zinksulfat bringt jenes Fällungsmittel einen weissen Niederschlag von dithiocarbaminsaurem Zink hervor, welches in einem Ueberschuss des Reagens sich löst, beim Kochen aber wieder ausgeschieden wird. Von Salz- und Salpetersäure wird der Niederschlag leicht, von sehr verdünnter Essigsäure nicht gelöst. Man fällt daher das Zink in der Wärme aus schwach essigsaurer Lösung; doch muss man zur vollständigen Ausfällung gewisse Bedingungen einhalten, welche im Original näher beschrieben sind. Beim Glühen des Salzes mit Schwefel im Wasserstoffstrom geht es in Schwefelzink über. — Da das dithiocarbaminsaure Kupfer in Salzsäure erst beim Kochen, die entsprechende Zinkverbindung darin aber leicht löslich ist, so lässt sich dieses Verhalten zur Trennung beider Metalle verwerthen. Doch hat es sich ergeben, dass der Kupferniederschlag bei der ersten Fällung noch etwas zinkhaltig ist und erst durch Lösen und Wiederfällen rein erhalten wird. — Wie Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt in salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, so geben sie auch mit dithiocarbaminsaurem Ammon, wenn die Lösungen heiss sind und genügend Salzsäure vorhanden ist, keine Niederschläge. Weitere Versuche sollen ergeben, ob sich auf dieses abweichende Verhalten eine quantitative

Methode zur Trennung des Kupfers von jenen Metallen begründen lässt. Die Dithiocarbaminate der Alkalien und Erdalkalien sind wasserlöslich. Arbeitet man in hinreichend verdünnter Lösung, so ist die Trennung des Kupfers von diesen Elementen eine vollkommene; im andern Falle muss die Fällung wiederholt werden. Ebenso wie das Kupfer verhält sich auch das Zink bei der Scheidung von den Metallen der Alkalien und Erdalkalien. Der Verfasser theilt ferner die Beobachtungen mit, welche er über das Verhalten des dithiocarbaminsauren Ammoniums gegen die Elemente der anderen Gruppen gemacht hat.

Freund.

Beiträge zur maassanalytischen Bestimmung der Borsäure von H. Will (*Arch. der Pharm.* [3] 27, 1101—1113). Behandelt man eine wässrige Borsäurelösung mit Barytwasser, so bleibt die Flüssigkeit anfangs klar; bei weiterem Zusatz von Barythydrat entsteht ein starker Niederschlag, welcher, nach Erreichung eines Maximums, allmählich an Intensität abnimmt, bis schliesslich die Flüssigkeit wieder klar wird. Legt man der Einwirkung des Baryts auf die Borsäure die Gleichung: $4H_3BO_3 + Ba(OH)_2 = BaB_4O_7 + 7H_2O$ zu Grunde, so würden 248 Gewichtstheile Borsäure, 171 Gewichtstheile Baryt erfordern. Die Versuche haben aber gezeigt, dass bis zur völligen Wiederauflösung die doppelte Menge Baryt nöthig ist. Auf dies Verhalten der Borsäure hat der Verfasser eine leicht ausführbare, maassanalytische Bestimmungsweise gegründet. Handelt es sich um die Untersuchung von Boraxlösungen, so werden dieselben erst unter Zusatz von Methylorange mit Normalsalzsäure bis zur Rothfärbung versetzt und dann mit Barytwasser von bekanntem Gehalt behandelt. Die Methode eignet sich auch zur Bestimmung von Borsäure in Gegenwart von Chloriden und Sulfaten.

Freund.

Die quantitative Bestimmung von Silber mittelst des Mikroskops von Jos. Story Curtis (*Berg- und Hüttenm. Zeitg.* 1888, 3—5). Das aus dem Gestein durch Abtreiben gewonnene Silberkorn wird mit Hülfe eines besonders construirten, durch Zeichnung erläuterten Apparates gemessen und aus der beobachteten Grösse des Kornes das Gewicht berechnet.

Freund.

Analyse einiger natürlicher Borate und Borosilicate von J. Edward Whitefield (*Americ. Journ. of Science* [3] XXXVI, 281 bis 287). Nachdem von Gooch eine Methode zur directen Bestimmung der Borsäure ausgearbeitet worden, hat der Verfasser es für wünschenswerth erachtet, die Analyse einiger Mineralien zu wiederholen. Analysirt wurden: Colemit, Priceit, Pandermit, Ulexit, Ludwigit, Datolit, Danburit und Oxinit.

Freund.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Nitrite von A. Vivier (*Compt. rend.* 106, 138—140) besteht darin, dass man das Nitrit mit überschüssigem Harnstoff (und Säure) nach der bekannten Gleichung $2CO(NH_2)_2 + N_2O_3 = N_4 + 2CO_2 + 2NH_4 . HCO_3$ zerlegt. Die Reaction wird in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben vorgenommen, und der entwickelte Stickstoff über Lauge aufgefangen und gemessen.

Gabriel.

Ueber die Empfindlichkeit der Reagenspapiere und über Indicatoren von Eugen Dieterich (*Pharm. Centralhalle* VIII, 498 bis 501). Der Verfasser hat eine Anzahl von Farbstoffen, welche zur Darstellung von Reagenspapieren in Vorschlag gebracht worden sind, in Bezug auf ihre Empfindlichkeit mit einander verglichen und die dabei gewonnenen Resultate in einer Tabelle zusammengestellt. Ferner theilt er seine bei der Bereitung von Reagenspapieren gesammelten Erfahrungen mit.

Freund.

Apparat zur Bestimmung des Schwefelgehaltes im Leuchtgase von H. Drehschmidt (*Chem.-Ztg.* XI, 1887, 1382). Das zu untersuchende Leuchtgas wird in einem mit Mikrometerhahn versehenen Experimentirgasmesser gemessen und dann mittelst eines Bunsenbrenners in einem geschlossenen Cylinder, in welchen nur gereinigte Luft eintreten kann, verbrannt. Die Verbrennungsproducte passiren drei mit einer Lösung von Kaliumcarbonat gefüllte Absorptionsflaschen, deren letzte mit einem Aspirator verbunden ist. 50 L Gas sind zu einer genauen Bestimmung ausreichend.

Freund.

Das specifische Gewicht wässriger Lösungen von Glycerin von W. W. J. Nicol (*Pharm. Journ. Trans.* 187, 302). Der Verfasser hat die spec. Gew. von reinem Glycerin und einer Anzahl wässriger Lösungen desselben ermittelt und aus den beobachteten Daten eine Tabelle berechnet, mit deren Hülfe man den Procentgehalt einer Glycerinlösung durch Bestimmung ihrer Dichte auffinden kann. Das spec. Gew. des reinen Glycerins ist 1 . 26348 bei 20°.

Freund.

Neueste Erfolge in der Morphinbestimmung von Eugen Dieterich (*Pharm. Centralhalle* VIII, 478—485). In neuerer Zeit ist zur Morphinbestimmung eine Methode in Vorschlag gebracht worden, bei welcher das im wässrigen Opiumauszug neben dem Morphin ebenfalls als Salz enthaltene Narkotin mit einer bestimmten Menge Ammoniak ausgefällt und abfiltrirt und dann erst das Morphin aus diesem Filtrat durch weiteren Ammoniakzusatz unter Hinzufügen von Aether abgeschieden wird. Die von der Gewinnung des Morphins verbleibenden Filtrate enthalten noch kleine Mengen Morphin gelöst und zwar hat der Verfasser ermittelt, dass bei Anwendung obiger Methode etwa $^1/_5$ bis $^2/_3$ pCt. sich der Bestimmung entziehen.

Freund

Ueber die Bestimmung kleiner Cinchonidinmengen im Chininsulfate. II. von Louis Schäfer (*Arch. Pharm.* [3] 25, 1034—1041; vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 147). Die Abhandlung befasst sich hauptsächlich mit der Prüfung der von Kerner und Weller (*diese Berichte* XX, Ref. 747) in Vorschlag gebrachten, modificirten Ammoniakprobe. Eine Anzahl von Versuchsreihen führen den Verfasser zu dem Schluss, dass die Differenz der Löslichkeit der Sulfate von Chinin und Cinchonidin in Wasser, angesichts der ausserordentlichen Neigung derselben, Doppelsalze zu bilden, nicht zu einer analytischen Scheidung der Alkaloïde ausreicht und dass auch die Anwendung von warmem Wasser darin sehr wenig ändert. Es wird ferner darauf hingewiesen, dass die thierische wie die vegetabilische Faser eine gewisse wechselnde Absorptionsfähigkeit für Chinaalkaloïde besitzt. Die Vergleichung verschiedenartiger Filtrirpapiere gleichen Durchmessers ergab, dass solche bei der Ammoniakprobe eine Differenz bis zu 1 ccm im Ammoniakverbrauch bedingen können. Der Verfasser erklärt daher die Kerner-Weller'sche Methode für die Ermittelung genauer oder zuverlässiger Resultate für völlig ungeeignet. Das schon früher in Vorschlag gebrachte, auf der verschiedenen Löslichkeit der Oxalate beruhende Verfahren empfiehlt der Verfasser wiederum in folgender modificirter Form: 1 g Chininsulfat (krystallisirtes, resp. 0,85 g völlig ausgetrocknetes Sulfat) wird in ein kleines, tarirtes Kochkölbchen gebracht und in 35 ccm destillirten Wassers in der Siedhitze aufgelöst. Hierauf wird eine Lösung von 0.3 g neutralem, krystallisirtem, kohlensaurem Kali in 5 ccm destillirtem Wasser hinzugefügt und der Kolbeninhalt durch Zusatz von destillirtem Wasser auf 41,3 g gebracht. Man stellt das Kölbchen unter bisweiligem Umschütteln in ein Wasserbad von 20° C., filtrirt nach Verlauf von ½ Stunde durch ein Glaswollbäuschchen ab und fügt zu 10 ccm des Filtrates einen Tropfen Natronlauge. Es darf im Verlauf von einigen Minuten keine Trübung entstehen, falls das untersuchte Sulfat rein war. 1 pCt. Cinchonidinbeimengung kann bei dieser Fassung der Probe eben noch durchgehen. Bei 1½ pCt. Cinchonidinbeimengung entsteht sofort eine Trübung. Bei grösseren Beimengungen entsteht ein Niederschlag. Freund.

Die qualitative Prüfung neutraler Chininsalze auf Nebenalkaloïde von Louis Schäfer (*Arch. Pharm.* [3] 25, 1041). Die Oxalatprobe kann direct auf diejenigen neutralen Chininsalze angewendet werden, deren Löslichkeit in Wasser nicht geringer ist, als wie die von Chininsulfat, also z. B. zur Prüfung von Chininhydrochlorat, Bromat, Valerianat. Man verwendet dabei die 1 g Chininsulfat entsprechende moleculare Menge des Salzes (vergl. das vorangehende Ref.). Freund.

Nachweis und Bestimmung von Aldehyden im käuflichen Weingeist geschieht nach U. Guyon (*Compt. rend.* 105, 1182—1183) mittelst einer Lösung von Fuchsinschwefligsäure, welche bereitet wird, indem man 1000 ccm $^1/_{1000}$ Fuchsinlösung mit 20 ccm Natriumbisulfitlösung (von 30° B) eine Stunde stehen lässt und dann mit 10 ccm conc. Salzsäure versetzt. 1 ccm dieser Flüssigkeit wird mit 2 ccm des fraglichen, auf 50 pCt. verdünnten Alkohols vermischt und aus der Stärke der ev. eingetretenen Röthung der Aldehydgehalt erschlossen. Es gelingt auf diese Weise, einen Aldehydgehalt von $^1/_{500000}$ zu erkennen.

Gabriel.

Die Bestimmung der Basen im Rohsprit nimmt L. Lindet (*Compt. rend.* 106, 280—283) in der Weise vor, dass er $^1/_2$—1 Liter des betreffenden Sprits zunächst auf 50° Gay-Lussac bringt, dann 20 gr Schwefelsäure zusetzt, den Alkohol und das Wasser verjagt, den Rückstand erhitzt, bis er klar geworden, darauf 0.5 gr Quecksilber zufügt und die Flüssigkeit 1—2 Stunden nahezu bis zum Sieden erhitzt. Hierauf sind alle Basen in Ammoniak umgewandelt, welches man mit Kali frei macht und wie üblich bestimmt. Man kann auf diese Weise $^1/_{1000000}$ Base erkennen. Verf. theilt eine Reihe derartiger Bestimmungen mit.

Gabriel.

Die Polarisation der Milch von H. W. Wilney (*Analyst* XIII, 1887, 174—181, 195—197). Beträgt das spec. Gew. der zu untersuchenden Milch etwa 1.026, so werden 60.5 ccm abgemessen, mit 1 ccm einer Quecksilbernitratlösung von bestimmter Concentration oder mit 30 ccm einer Quecksilberjodidlösung versetzt und alsdann bis auf 102.4 ccm verdünnt. Das ausgefällte Eiweiss nimmt einen Raum von etwa 2.4 ccm ein, die Milchlösung somit 100 ccm. Man filtrirt hierauf und polarisirt das Filtrat. Beträgt das spec. Gew. der Milch 1.030, so sind 60 ccm, bei 1.034 59.5 ccm in Anwendung zu bringen. Freund.

Ein Blick auf die Prüfung der Weine und Oele von Pietro Spica (*Gazz. chim.* XVII, 1887, 304—312). Die Abhandlung enthält eine Besprechung und Kritik einzelner zum Nachweis von Verfälschungen der Weine und Oele angewandten Methoden. Dennstedt.

Empfindlichkeit der Reactionen von Schneider (*Pharm. Centralh.* VIII, 449). Die Abhandlung enthält eine Zusammenstellung der in der Litteratur verstreuten Angaben über Empfindlichkeit von Reactionen.

Freund.

Wassergebläse für Laboratorien von A. Beutell (*Chem.-Ztg.* XI, 1887, 1381). Verf. hat ein Wassergebläse construirt, welches sich ebenso sehr durch Einfachheit wie durch Leistungsfähigkeit aus-

zeichnet. Dasselbe liefert pro 1 L Wasser ca. 2 L Luft, d. h. etwa vier Mal soviel wie das Arzberger'sche Gebläse. In betreff der Construction des Apparates muss auf das Original verwiesen werden.

Freund.

Ueber einen Laboratoriumsextractionsapparat von P. Boessneck (*Chem.-Ztg.* XI, 1887, 1600). Der Abhandlung ist ein Holzschnitt beigefügt, ohne welchen sich der Apparat mit kurzen Worten nicht erläutern lässt.

Freund.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, 21. Februar 1888.

Allgemeine Verfahren. L. Telscher in Brunn. Verfahren und Apparat zum Imprägniren von pulverförmigen Körpern mit aromatischen Essenzen. (D. P. 41377 vom 3. Mai 1887, Kl. 30.) Die Essenz wird stetig einem porösen Körper, wie Badeschwämmen, Werg u. dergl. zugeführt, welche sich in einem geschlossenen Gefäss befinden. Durh dieses Gefäss strömt Wasserdampf, welcher die Essenz verflüchtigt und sie in dieser fein vertheilten Form dem damit zu imprägnirenden porösen Körper zuführt.

Metalle. Otto Schulz in Berlin. Verfahren, Metallgegenstände durch Evacuiren von den in die Poren eingedrungenen oxydirenden Flüssigkeiten zu befreien. (D. P. 41353 vom 23. Februar 1887, Kl. 48.) Die Metallgegenstände werden in einem luftleer gemachten Raum mit Wasser bespritzt; dieses Verfahren wird so oft wiederholt, bis die in die Poren der Metallgegenstände eingedrungenen oxydirenden Flüssigkeiten (Säuren, Salzlösungen) mit dem Abspülwasser entfernt sind.

Hüstener Gewerkschaft in Hüsten bei Arnsberg, Westfalen. Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen verzinnter oder verzinkter Bleche. (D. P. 41493 vom 6. Januar 1887, Kl. 7.) Die zu reinigenden Bleche werden mit Kalk, Kleie, Sägespänen u. s. w. zusammen in einen Behälter gebracht, wo sie durch Stäbe in einer bestimmten Lage gehalten werden. Der drehbar gelagerte und geschlossene Behälter wird dann in Umdrehung versetzt.

Kunststeine. August Grothe in Dortmund. Verfahren zur Herstellung von säurebeständigen Behältern zum Reinigen von Blechen, Draht u. dergl. mittelst Säuren. (D. P. 41178 vom 9. November 1886, Kl. 80.) Ein aus Theerpech, Steinkohlentheer und Lehmstaub zusammengeschmolzene Masse wird unter Hinzufügung von etwas Steinsalz, Salmiak- und Antimonpulver mit Spiritus gekocht und mittelst Giessen in passende Formen gebracht.

G. Lilienthal in Melbourne. Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse, bestehend aus Aetzstrontian, Caseïn und gepulvertem Marmor oder Kalkstein. (D. P. 41233 vom 7. November 1886, Kl. 80.) 1 Theil Aetzstrontian, 3—4 Theile gepulverter Marmor oder Kalkstein und etwa der sechste Theil vom Gewicht des Strontians und Marmors ausgepresster Käsestoff werden innig gemischt und die hieraus gebildete Masse unter entsprechenden Druck in Formen gepresst. Die so hergestellten Gegenstände sollen eine grosse Härte und Zähigkeit besitzen.

Thonwaaren. M. Ch. Stone in Washington V. St. A. Verzierung von glasirten porösen Thonwaaren. (D. P. 41293 vom 4. Mai 1887, Kl. 80.) Durch eine oder mehrere Oeffnungen, welche in der Glasur des zu färbenden Gegenstandes gemacht sind, wird flüssige Farbe eingeführt, welche durch Absorption bezw. Capillarattraction die ganze zwischen den beiden Glasurflächen befindliche Masse färbt.

Brenn- und Leuchtstoffe. G. Spiecker in Bonn und Friedr. Hüppe in Remscheid. Verfahren zur Verbesserung und Conservirung von Nuss-Würfelkohlen durch Bildung eines Ueberzuges sowie zur Nutzbarmachung des Siebkleins durch Formen zu Briquettes unter Anwendung von Borsäure und Borax. (D. P. 41118 vom 27. Januar 1887, Kl. 10.) Der Ueberzug der durch Absieben erhaltenen Nusswürfelkohlen und mageren Förderkohlen bezweckt Schutz gegen die Einwirkungen des Transports und der Atmosphärilien beim Lagern und besteht aus Colophonium oder Steinkohlenpech unter Zusatz von Alkalien oder Erdalkalien; auf 100 kg Kohle kommen 1 — 2 kg Colophonium u. s. w. und 1 — 2 kg 30 grädige Natronlauge, Das Siebklein u. dergl. wird unter Zusatz eines aus Aetskalk und Borsäure oder Borax bestehenden Bindemittels mit oder ohne Zugabe von Colophonium oder Steinkohlenpech zu Briquettes gepresst; auf 100 kg Siebklein (Kohlengrus) kommen 1 kg Colophonium bezw. 2 kg Steinkohlenpech 2 kg gebrannter Kalk und 60 g Borsäure bezw. 75—80 g Borax.

H. Williams in Stockport, England. Apparat zur fabrikmässigen Herstellung von carburirtem Wasserstoffgas für Beleuchtungs-, Heizungs- und andere Zwecke. (D. P. 40780 vom 25. December 1886, Kl. 26.) Im Innern einer Gasometer- oder Sammelglocke, welche in die Säureflüssigkeit eintaucht und an Tauen oder Ketten mit Gegengewicht aufgehängt ist, ist ein die Eisen- oder Zinnstücke tragender Siebboden an der Decke der Glocke befestigt, so dass bei überschüssiger Gasentwicklung die Eisen- oder Zinkmasse durch die Gasometerglocke aus der Säureflüssigkeit herausgehoben wird und bei zu schwacher Gasproduction wieder in dieselbe eintaucht, wodurch eine selbstthätige Regelung des Gasdruckes bezw. der Entwicklung erreicht wird. Das erzeugte Wasserstoffgas wird in ein Carburirgefäss geleitet, von dessen Decke Streifen aus Flanell in die Carburirflüssigkeit eintauchen.

G. Roscoe Cottrall in New-York. Apparat zum Carburiren und Mischen von Gas und Luft. (D. P. 40866 vom 14. September 1886, Kl. 26.) Das zu carburirende Gas wird in von aussen erhitzten Rohrspiralen stark erwärmt und von unten in ein Carburirgefäss geleitet, auf dessen Boden ein kohlenwasserstoffhaltiger Körper sich befindet. Die Gaszuleitungsrohre reichen durch diesen hindurch und dienen so gleichzeitig zu einer Erwärmung; durch eine Reinigungskammer hindurch gelangt das mit kohlenwasserstoffenbeladene Gas zu seiner Verwendungsstelle als hellleuchtendes Gas. Mit dem Carburirgefass ist eine Mischvorrichtung verbunden, welche das carburirte Gas mit Luft mischt, aus dieser gelangt das Gemisch entweder an seine Verwendungsstelle als nichtleuchtendes Heizgas oder aber es wird in das Carburirgefäss zurückgedrückt, wo es sich wiederum mit heissem carburirtem Gas mischt. Die Decke des Carburirgefässes ist als Wasserkühlmantel ausgebildet, so dass sich dort die schweren Kohlenwasserstoffe, welche ein Russen der Gasflammen bedingen würden, niederschlagen.

Oswald Rose in London. Apparate für die Destillation von Kohle, Schiefer und anderen Materialien. (D. P. 40212 vom 14. Januar 1887, Kl. 10.) Das zu vergasende Material wird der Reihe nach durch drei immer stärker von aussen erhitzte Retorten mittelst Schnecken hindurchgeführt. Jede Retorte hat ihr eigenes Gasabführungsrohr, so dass die gasigen Producte jeder Retorte gesondert aufgefangen werden können.

Adolf Pfeiffer in Braunschweig. Gasbehälter ohne Bassin. (D. P. 40779 vom 23. December 1886.) Die Vergrösserung oder Verringerung des Volumens wird durch einen in dem Gas-

behälter sich auf- und abbewegenden kolbenförmigen Körper, welcher nach Bedarf beschwert wird, bewirkt. Die Auf- und Abbewegung desselben wird durch den unter ihm befindlichen Gasdruck bewirkt.

Fasrstoffe. L. Schiller in Leipzig. Verfahren zur Herstellung von Polstermaterial aus Rohrabfällen. (D. P. 40902 vom 8. März 1887, Kl. 29.) Das sogenannte Wirrrohr, der Abfall bei der Rohrspalterei, wird durch Kochen in Wasser erweicht und mittelst eines einfachen Drehhakens in 3 — 4 cm dicke Stränge gesponnen. Diese werden auf ein Rohr gewickelt, gedämpft und darauf scharf getrocknet, wodurch die Rohrfasern dauernd eine spiralige Form erhalten. Das abgewickelte, aufgedrehte oder zerhackte vollständig aufgelöste Fasermaterial führt den Namen »Spiralrohr« und soll zur Füllung von Polstern, Matratzen und Strohsäcken für Krankenhäuser u. dergl. dienen.

Papier. W. Frenzel in Dresden. Ein mit einer Hebelwaage combinirter Apparat zur Prüfung der Dehnbarkeit und Festigkeit von Papier, Gespinnsten und Geweben. (D. P. 41220 vom 4. März 1887, Kl. 42.) Die eine Schaale einer Parallelwaage trägt die eine Spannvorrichtung, während die andere an dem Gestell der Waage unter der ersten befestigt ist; zwischen beiden wird das zu prüfende Papier u. s. w. eingespannt. Die andere Waagschale trägt ein Sammelgefäss, in welches aus einem höheren Behälter das Wägemittel, z. B. Quecksilber oder Schrotkörner, einläuft. Hierdurch entsteht das Bestreben der ersten Waagschale nach oben zu gehen, wodurch der Zug der an dieser Schale befestigten Spannvorrichtung nach oben bewirkt wird, bis der Papierstreifen schliesslich zerreisst. In Folge dessen sinkt die mit dem Wägemittel beschwerte Waagschale plötzlich nieder und ein an derselben befestigter Hebel schliesst das Ventil an den Zulauf des Wägemittelbehälters. Durch Aufsetzen von Gewichten auf die die eine Spannvorrichtung tragende Waagschale wird dann die Zugkraft festgestellt, bei welcher der Bruch erfolgte. Die vor der Zerreissung stattfindende Dehnung des Papierstreifens wird durch einen an der sich hebenden Spannvorrichtung angeschlossenen Zeiger auf einem Theilkreise von 0.1 mm zu 0.1 mm angezeigt.

Organische Verbindungen (verschiedene). Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Oxypyrazol durch Einwirkung von substituirten Amiden des Acetessigesters auf Phenylhydrazin. (D. P. 41936 vom 25. Februar 1887, Kl. 27. III. Zusatz zum Patent 26429 vom 22. Juli 1883[1].) Analog der Bildung von Oxy-

[1]) Diese Berichte XVII, 3, 149. XVIII, 3. 725 und XX, 3, 609.

pyrazolen aus Acetessigester mit Hydrazinen entstehen auch solche bei Anwendung der substituirten Amide des Acetessigesters. So bildet sich beim mehrstündigen Erwärmen von Acetessiganilid mit Phenylhydrazin auf ca. 150—200° das Phenylmethyloxypyrazol[1]):

$$C_2H_3O\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,NH(C_6H_5) + C_6H_5\,.\,N_2H_3 =$$

$$CH_3\,.\,C\begin{matrix} CH_2\,.\,CO \\ | \\ N\,.\,N\,.\,C_6H_5 \end{matrix} + C_6H_5\,.\,NH_2 + H_2O$$

In gleicher Weise verläuft die Reaction bei Anwendung des Naphtalids[2]) oder Toluids.

Max Conrad und Leonhard Limpach in Aschaffenburg. Verfahren zur Darstellung von γ-Oxychinolinderivaten durch Erhitzen von aromatischen β-Amidocrotonsäureestern oder von β-Amido-β-phenylacrylsäureestern. (D. P. 42276 vom 15. März 1887, Kl. 22.) Die durch Einwirkung von primären aromatischen Aminbasen auf Acetessigester oder Benzoylessigester und deren Substitutionsproducte entstehenden aromatischen β-Amidocrotonsäureester bezw. β-Amido-β-phenylacrylsäureester werden durch rasches Erhitzen unter Abspaltung von Alkohol in die entsprechenden γ-Oxychinolinderivate nach folgender Gleichung übergeführt:

$$R\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,COOC_2H_5 + C_6H_5(NH_2) = R\,.\,\begin{matrix} C\,.\,NH(C_6H_5) \\ \| \\ CH\,.\,COO(C_2H_5) \end{matrix} + H_2O$$

$$R\,.\,\begin{matrix} C\,.\,NH(C_6H_5) \\ \| \\ CH\,.\,COO(C_2H_5) \end{matrix} + R\,.\,C_9H_6NO + C_2H_5(OH)$$

Wird z. B. eine beliebige Quantität Phenylamidocrotonsäureester in einer Retorte mit abwärts gerichtetem Kühler rasch auf 240 bis 250° C. erhitzt und diese Temperatur nur einige Minuten auf dieser Höhe gehalten — ein Zusatz einer geringen Menge eines die Condensation befördernden Salzes, z. B. Chlorzink, bedingt den Verlauf der Reaction bei etwas niedrigerer Temperatur — so destillirt unter starkem Aufschäumen der durch die Reaction abgespaltene Aethylalkohol nebst Carbanilid und anderen flüchtigen Bestandtheilen ab und in der Retorte bleibt eine zähe, allmählich fest werdende Masse, der durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser oder verdünnten Säuren das gebildete γ-Oxychinaldin entzogen wird. Aus der sauren Lösung lässt sich das γ-Oxychinaldin durch Zusatz von Soda oder Ammoniak fällen. Aus der heissen wässerigen Lösung scheiden sich beim Erkalten gut ausgebildete Krystalle aus, die einen bitteren Geschmack besitzen und in getrocknetem Zustande bei 230 — 231° C. schmelzen.

Ausser dem γ-Oxychinaldin ($C_{10}H_9NO$) sind noch folgende Prä-

[1]) Knorr, Ann. d. Chemie, 236, 75 und 238, 145.

[2]) Knorr, Habilitationsschrift 1885, Erlangen. 34—37.

parate nach obigem Verfahren bisher dargestellt: Das Orthomethyl-γ-Oxychinaldin ($C_{11}H_{11}NO$), dargestellt aus Orthotolylamidocrotonsäureester; Schmelzpunkt 259 bis 261° C. — Das Paramethyl-γ-Oxychinaldin ($C_{11}H_{11}NO$), dargestellt aus Paratolylamidocrotonsäureester; Schmelzpunkt 273—275° C. — Das Dimethyl-γ-Oxychinaldin ($C_{12}H_{13}NO$), dargestellt aus Metaxylamidocrotonsäureester; Schmelzpunkt 263—265° C. — Das Trimethyl-γ-Oxychinaldin ($C_{13}H_{15}NO$), dargestellt aus Pseudocumylamidocrotonsäureester; zersetzt sich bei Temperaturen über 285° C. unter theilweiser Sublimation. — Das Orthomethoxy-γ-Oxychinaldin ($C_{11}H_{11}NO_2$), dargestellt aus Orthoanisylamidocrotonsäureester; Schmelzpunkt 266° C. — Das Paramethoxy-γ-Oyychinaldin ($C_{11}H_{11}NO_2$), dargestellt aus Paraanisylamidocrotonsäureester; schmilzt bei 290° C. unter Zersetzung. — Das α-Naphto-γ-Oxychinaldin ($C_{14}H_{11}NO$), dargestellt aus α-Naphtylamidocrotonsäureester; schmilzt noch nicht bei 300° C. — Das β-Naphto-γ-Oxychinaldin ($C_{14}H_{11}NO$), dargestellt aus β-Naphtylamidocrotonsäureester; schmilzt noch nicht bei 310° C. — Das α-Phenyl-γ-Oxychinolin ($C_{15}H_{11}NO$), dargestellt aus Phenylamido-β-Phenylacrylsäureester; Schmelzpunkt 254—255° C. — Die so erhaltenen γ-Oxychinolinderivate sind krystallinische Körper, die in Wasser mehr oder weniger leicht lösliche krystallisirbare Salze geben und zur Darstellung von Medicamenten und Farbstoffen Verwendung finden sollen.

Fettindustrie. B. J. Hicks in Middlesborough on Tees, England. Verfahren zur Herstellung eines Schmiermittels. (D. P. 41361 vom 2. Februar 1887, Kl. 23.) Animalisches Fett wird bei Siedetemperarur mit geschmolzenem Pech event. unter Zusatz von Kreide und Graphit zusammengerührt, das Gemisch bis auf Handwärme abgekühlt und darauf Kartoffeln oder Rüben in Breiform als wärmeabsorbirender Bestandtheil gut unter die obige Masse gemischt.

A. Schulze in Halle a./S. Neuerung an Extractionsapparaten mit einer zur Aufnahme des Extractionsgutes bestimmten rotirenden Trommel. (D. P. 41772 vom 13. März 1887, Kl. 23.) Die in einem mit Deckel versehenen Gefässe angebrachte Centrifugentrommel ist an ihrer Peripherie mit zwei oder mehreren Röhren versehen, welche schräg am Rande der Trommel anliegen, mit dem unteren Ende in die Extractionsflüssigkeit tauchen und mit ihrem oberen umgebogenen Ende über den Rand der Trommel in dieselben hineinragen. Bei der Rotation der von unten angetriebenen Trommel wirken die Rohre wie Schaufeln und führen das Lösungsmittel, welches bereits die zu extrahirende Substanz durchdrungen hat, fortwährend aufs neue auf die Substanz in der Trommel zurück, wodurch eine vollständige Sättigung des Lösungsmittels mit dem in der Substanz enthaltenen Fett bezweckt wird.

Farbstoffe und Farben. Eduard Kegel in Leipzig. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Tetrazodibenzolazodiphenyl u. dergl. und Resorcin, Orcin und Naphtionsäure. (D. P. 42227 vom 8. März 1887, Kl. 22.) Durch Einwirkung von überschüssigem Anilin und salzsaurem Anilin auf Tetrazodiphenyl erhält man (analog der Bildung des Amidoazobenzols) das Diamidodibenzolazodiphenyl:

$$C_6H_4N = NC_6H_4NH_2$$
$$C_6H_4N = NC_6H_4NH_2,$$

dessen salzsaures Salz stahlblaue Nädelchen bildet. Mit Toluidin, Xylidinen und Cumidinen entstehen in gleicher Weise die Homologen des Diamidobenzolazodiphenyls. — Durch Anwendung eines Gemisches obiger Basen, z. B. Anilin und Toluidin u. s. w. erhält man auch gemischte Verbindungen. Diese so erhaltenen Diamidoazobasen lassen sich durch Einwirkung von salpetriger Säure in ihre Tetrazoverbindungen überführen, welche, mit Resorcin in alkalischer oder neutraler Lösung combinirt, scharlachrothe Farbstoffe von um so blauerer Nüance geben, je höher der Kohlenstoffgehalt der Basen ist. Dieselben sind unlöslich in Wasser, Säuren und kohlensauren Alkalien, lösen sich aber in freiem Alkali leicht auf und färben Baumwolle im alkalischen Bade wasch- und seifenecht roth. Statt Resorcin kann auch Orcin verwendet werden. Wenn man die aus der Kupplung von Tetrazodiphenyl mit Anilin, Toluidin, Xylidin und Cumidin erhaltenen Diamidoazokörper von neuem diazotirt und zuerst mit 1 Molekül Naphtionsäure zu einer intermediären Verbindung combinirt und diese dann mit 1 Molekül Resorcin oder Orcin weiter verbindet, so gelangt man zu gemischten Verbindungen.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von gelbbraunen und rothbraunen Azofarbstoffen aus der Dioxynaphtalinmonosulfosäure des Patents No. 42261. (D. P. 42270 vom 8. October 1886, Kl. 21.) Wird die Dioxynaphtalinsulfosäure, welche durch Schmelzen von Naphtalintrisulfosäure mit Aetznatron entsteht (D. P. 42261, hier folgend), mit Diazobenzol, *p*-Diazobenzolsulfosäure, *α*-Diazonaphtalin oder *α*-Diazonaphtalinsulfosäure combinirt, so entstehen gelbbraune oder rothbraune Farbstoffe, welche von Wolle in saurem Bade aufgenommen werden. — Das Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe besteht einfach darin, dass man in eine alkalische Lösung von 26 Theilen Natronsalz der Dioxynaphtalinsulfosäure Lösungen der oben genannten Diazoverbingen einlaufen lässt, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die theoretisch berechneten Mengen Anilin, Sulfanilsäure, *α*-Naphtylamin oder *α*-Naphtylaminsulfosäure dargestellt worden sind.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung einer Dioxynaphtalinmonosulfosäure. (D. P. 42261 vom 30. Juni 1886, Kl. 22.) 4 Theile vom Natronsalz der nach Patent 38281 [1]) erhaltenen Naphtalintrisulfosäure werden in ein auf etwa 250° erhitztes Gemisch von 10 Theilen Aetznatron und 1 Theil Wasser eingetragen und so lange bei der angegebenen Temperatur erhalten, bis das eintretende Schäumen aufgehört hat und eine Probe der flüssigen Schmelze nach dem Auflösen in Salzsäure auf Zusatz von Ammoniak eine rothbraune Färbung mit blauer Fluorescenz zeigt. Die Schmelze wird sodann zur Austreibung der gebildeten schwefligen Säure mit Säure gekocht und durch Zusatz von Alkali in eine wässrige Lösung des Natronsalzes einer Dioxynaphtalinmonosulfosäure übergeführt, deren Salze in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich sind, so dass sie aus dem trockenen Salzgemisch durch Ausziehen mit 80 procentigem Alkohol isolirt und rein dargestellt werden können.

Th. Maxwell in Kutherglon bei Glasgow und J. Young in in Glasgow. Verfahren zur Herstellung und Anwendung einer zum Färben von Textilfasern geeigneten Farbe. (D. P. 42274 vom 30. Januar 1887, Kl. 22.) Berliner Blau, Ultramarin, Zinnober oder dergl. Pigmente wurden mit einem nicht verseifbaren Oele, am besten einem schweren Kohlenwasserstoff innig vermischt und die Textilfasern mit dieser Farbe, während sie auf dem Opener oder Wolf bearbeitet werden, bespritzt, wodurch eine gleichmässige Vertheilung des Farbstoffes bewirkt wird.

Färberei und Zeugdruck. J. Beusch in Süchteln, Rheinprovinz. Verfahren zur Herstellung von Changeant-Plüsch und -Sammt. (D. P. 41155 vom 15. December 1886, Kl. 8.) Die für den Flor bestimmten Seidenfäden werden mit einer aus Grün, Violett und Fuchsin gemischten Farbe gefärbt, infolge dessen sie zerschnitten bereits Changeant zeigen. Die für das Grundgewebe bestimmten Fäden erhalten eine derjenigen entsprechende Farbe, welche die Florfäden im Schnitt zeigen. Der Flor des fertigen Gewebes wird durch erhaben gemusterte und nach verschiedenen Richtungen rotirende Walzen stellenweise nach vorn und stellenweise nach hinten ein wenig umgelegt.

R. Köpp & Co. in Oestrich, Rheingau. Anwendung von Fluorantimon-Fluoralkalidoppelsalzen in der Färberei und Zeugdruckerei. (D. P. 41829 vom 15. Februar 1887, Kl. 8.) Statt des sehr unbeständigen, die Transportgefässe angreifenden Fluor-

[1]) Diese Berichte XX, 3, 125.

antimons, welches als Ersatz des Brechweinsteins versucht worden ist, werden die Verbindungen desselben mit 1, 2 oder 3 Molekülen Fluorkalium, Fluornatrium oder Fluorammonium verwendet, welche in festem Zustand wie üblich verpackt werden können, sich wie Fluorantimon und Brechweinstein in Wasser ohne Zersetzung lösen, aber zu einem bedeutend niedrigeren Preise herzustellen sind.

Zucker. J. Schwager in Bad Oeynhausen und A. Wagner in Sarstedt. Anlage zum continuirlichen Betriebe der Scheidung zuckerhaltiger Säfte und der Saturation des Scheideschlammes. (D. P. 40754 vom 9. Januar 1887, Kl. 89.) In dieser Anlage bewegt sich der Scheidesaft und das Saturationsgas ununterbrochen nach dem Princip des Gegenstromes, so dass das frische Gas zuerst mit dem abfliessenden Saft und der frische stark alkalische Saft zuerst mit dem schon stark verbrauchten Saturationsgase zusammentrifft und die letzten Spuren Kohlensäure aus demselben absorbirt.

Pfeiffer und Langen in Köln a. Rh. Verfahren zur Abscheidung von Raffinose und anderen Nichtzuckerstoffen aus Zuckerlösungen als unlösliche Bleiverbindungen. (D. P. 40942 vom 16. October 1886, Kl. 89.) Die Zuckerlösung wird mit gemahlener Bleiglätte vermischt und längere Zeit sich selbst überlassen. Oder die Zuckerlösung wird mit der Bleiglätte erhitzt oder unter Anwendung eines positiven Poles aus Blei der Electrolyse unterworfen. Hierbei soll Raffinose und mit ihr ein grosser Theil der durch Kohlensäure nicht zerlegbaren Salze und Farbstoffe, sowie der Invertzucker gefällt werden. Das in Lösung gebliebene Blei wird durch Zusatz von Kalk und Saturation mit Kohlensäure entfernt.

W. Middendorf in Schöningen, Braunschweig. Verfahren und Apparate zum Osmosiren von Melasse und anderen Flüssigkeiten. (D. P. 41323 vom 16. December 1886.) Die Melasse circulirt so lange durch die Melasse-Rahmen eines Osmose-Apparates oder strömt durch dieselben hin- und zurück, bis sie unter Vermehrung ihres Volumens durch das eintretende Wasser einen bestimmten Grad der Reinheit besetzt. Die gewöhnlichen Osmose-Apparate sind zu dem Zweck mit einem Reservoir und einer Circulationspumpe verbunden; oder es werden neue Apparate »Osmotaren« benutzt. Statt der Melassecirculationskanäle besitzen dieselben nach aussen führende Schlitze in den Melasse-Rahmen und sind derart in den Melasse-Reservoiren angeordnet, dass sie von der Melasse vollständig umgeben sind. Der Kreislauf der Melasse durch die Melasse-Rahmen wird entweder durch eine Circulationspumpe oder durch Rotation des Osmose-Apparates unterhalten.

E. Heffter in Alt-Jauer. Neuerung bei dem durch Patent 39279 geschützten Verfahren zur Klärung von Zuckersäften mittelst Gerbsäure (Gerbstoff). (D. P. 42003 vom 12. Mai 1887, Kl. 89. Zusatz zum Patent 39279 vom 22. Juni 1886.) Im Hauptpatent waren für die bekannte Klärung der Zuckersäfte mittelst Gerbsäure gewisse Versuchsbedingungen zur Erlangung eines grobflockigen, gut filtrirbaren Niederschlages angegeben. Um an Gerbsäure zu sparen, ersetzt der Erfinder jetzt einen Theil der Gerbsäure, der lediglich dazu dient die Alkalinität des Dicksaftes zu vermindern, durch ein billigeres Kalkfällungsmittel, z. B. Kohlensäure, schweflige Säure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Oxalsäure.

Gährungsgewerbe. J. Bobrowicz in Griwa. Verfahren zur Reinigung von Bierhefe. (D. P. 40970 vom 25. März 1887, Kl. 6.) Zur Entfernung kleiner Hopfentheilchen, welche in Folge ihrer harzigen Beschaffenheit an den Hefekörperchen ankleben und der Hefe schmutzige Farbe und bitteren Geschmack verleihen, wird die Bierhefe mit der zehn- bis zwölffachen Menge Wasser, verdünnt und hierauf zwischen zwei Tafeln von grobem Filz und dann durch ein mit Wolle gefülltes, geschütteltes Sieb von Seidengaze hindurch fliessen gelassen. Filz- und Wollenhaare halten dabei die harzigen Theile fest.

Grote & Pinetta in Guatemala, Central-Amerika. Verfahren zur Entfuselung und Reinigung des Rohspiritus oder der Maische, welche den Rohspiritus enthält. (D. P. 41678 vom 22. Januar 1887, Kl. 6.) Zur Reinigung des Rohspiritus dient ein Gemisch von Magnesia und Kaliumnitrit, welches durch zweistündiges Erhitzen von 1 Theil Salpeter und 2 Theilen kohlensaurer Magnesia auf Rothgluth erhalten wird. Der Rohspiritus wird im Vorwärmer einige Zeit mit dem Präparat in Berührung gelassen und darauf der Destillation unterworfen, wobei das Fuselöl möglichst lange zurückgehalten wird, und erst zu Ende der Destillation fast völlig abgesondert übergeht. Auf 100 L Rohspiritus werden 44—60 g des Präparates verwendet, eine Verdünnung des Rohspiritus ist nicht erforderlich; die Wirkung des Präparates ist noch nicht genügend aufgeklärt.

C. Hoffmann in Steudach bei Eisfeld in Thüringen und Lorenz Ebert in Scheibe bei Eisfeld. Anlage zum Sterilisiren und Kühlen der Bierwürze. (D. P. 41960 vom 3. März 1887, Kl. 6.) Der Läuterbottich ist mit einer luftdichtschliessenden Haube versehen und der Cylinder-Berieselungskühler mit einer luftdichtschliessenden Ummantelung umgeben, in welche nur sorgfältig filtrirte und gereinigte vollständig bacterienfreie Luft eingelassen wird. Der Läuterbottich besitzt an der unteren conischen Seite eine Seihvorrichtung und, wie

auch die Ummantelung des Kühlers. U-förmige Dunstschlote mit Ventilen. Die Bierwürze wird kochend durch eine sterilisirte Rohrleitung in den zuvor ebenfalls sterilisirten Läuterbottich eingelassen, durch Einblasen bacterienfreier Luft vorgekühlt und unter Filtration durch den Hopfen auf den Kühler geleitet, in dessen Ummantelung die zur weiteren Abkühlung erforderliche Luft ebenfalls keimfrei mittelst des Exhaustors eingeblasen wird. Der Berieselungskühler besitzt auch die üblichen Wasserkühlvorrichtungen.

Gerberei. Worms & Balé in Paris. Verfahren zum Gerben von Häuten in rotirenden Trommeln unter Hindurchleiten eines elektrischen Stromes durch die Gerbbrühe[1]). (D. P. 41516 vom 29. März 1887, Kl. 28.) Die Häute werden zusammen mit der Gerbbrühe in einem rotirenden Behälter der Einwirkung des elektrischen Stromes eine bestimmte Zeit hindurch ausgesetzt.

Photographie. F. H. Frödman in Dublin. Verfahren zur Herstellung durchsichtigen biegsamen Materials, geeignet für photographische Zwecke, für Fabrikation durchsichtiger Karten, für Kunst und andere Zwecke. (D. P. 41390 vom 30. April 1887, Kl. 57.) Die Häutchen bestehen aus mit schwefliger Säure gebleichter und durch Belichtung unlöslich gemachter Chromgelatine. Dieselben sind auf einer Glasplatte zubereitet und werden dort event. auch mit der lichtempfindlichen Emulsion überzogen. Nach dem Trocknen der letzteren wird das fertige Häutchen durch Durchschneiden der Ränder von der Glasplatte abgezogen; dieselben sollen als ein bequemer und widerstandsfähiger Ersatz der jetzt ausschliesslich gebräuchlichen Glastrockenplatten dienen.

[1]) Diese Berichte XX, 3, 757.

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

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die elektrolytische Leitungsfähigkeit der Haloïdverbindungen von W. Hampe (*Separat-Abdruck aus der Chemikerzeitung* 1887, No. 54 ff.). Die bisherigen Untersuchungen über das elektrische Leitungsvermögen der Haloïdverbindungen enthielten Widersprüche und Lücken, welche der Verfasser durch die vorliegende Arbeit soweit als möglich ausgefüllt und beseitigt hat, — ein Unternehmen, das im gegenwärtigen Momente für die theoretische Chemie von besonderem Interesse ist. Zu den Versuchen wurde eine Tauchbatterie von acht grossen Bunsen'schen Chromsäure-Elementen und eine Tangentenboussole, resp. ein Galvanometer mit astatischer Nadel verwendet. Als Elektroden dienten je nach Umständen Platindrähte oder Kohlenspitzen, die stets nur wenige Millimeter von einander entfernt waren. Wenn unter diesen Bedingungen der Strom durch eine $^1/_{1000}$ normale Chlorwasserstofflösung geleitet wurde, so zeigte das Galvanometer einen Ausschlag von ca. 50 Theilstrichen. Wo daher ein gleicher oder grösserer Ausschlag bei anderen Stoffen beobachtet wurde, sind dieselben als gute Leiter (*gl*) bezeichnet. Als schlecht leitend (*sl*) gelten diejenigen, bei welchen der Ausschlag nicht mehr als 5—10 Theilstriche betrug, und als Nichtleiter (*nl*), bei welchen das benutzte Galvanometer unbeweglich blieb. Sämmtliche untersuchten Verbindungen wurden mit grösster Sorgfalt rein und wasserfrei dargestellt, und im flüssigen geschmolzenen Zustande untersucht. Einige Verbindungen, die nicht ohne Zersetzung geschmolzen werden konnten, wurden in wasserfreiem Aether, Alkohol oder Schwefelkohlenstoff gelöst. Im Folgenden sind diejenigen Verbindungen zusammengestellt, für welche positive Resultate erlangt werden konnten, geordnet nach dem natürlichen System der Elemente. Bei einer ziemlichen Anzahl von Verbindungen, die der Verfasser dargestellt hatte, scheiterte die Beobachtung daran, dass dieselben ohne Zersetzung weder geschmolzen noch gelöst werden konnten. Die Angaben über die Leitungsfähigkeit (*gl*, *l*, *sl*, *nl*) beziehen

sich stets auf den geschmolzenen Zustand, wenn anderes nicht besonders bemerkt ist.

I A: Die sämmtlichen Haloïdverbindungen von Li, Na, K, Rb und Cs sind in geschmolzenem Zustande gute Elektrolyte.

I B: Cu_2Cl_2 *gl*, $CuCl_2$ in Alkohol *l*; AgCl, AgBr, AgJ *gl*; AuCl in Schwefelkohlenstoff *nl*.

II A: $BeCl_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ sind gute Leiter, ebenso die Bromverbindungen.

II B. $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnJ_2 *gl*, auch in Aether und Alkohol; $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdJ_2 *gl*, auch in Alkohol; $HgCl_2$ *sl*, in Aether *nl*; $HgBr_2$ *l*, HgJ_2 *gl*; Hg_2Cl_2 *gl*.

III A: BCl_3 *nl*; $AlCl_3$ *nl*; $AlBr_3$ *nl*; $LaCl_3$ *gl*.

III B: $GaCl_2$ *gl*; $GaCl_3$ *l*; $JnCl_3$ *l*; TlCl *l*.

IV A: CCl_4, $SiCl_4$, $TiCl_4$ und $TiBr_4$ *nl*; $CeCl_3$ *gl*; $ThCl_4$ *l*.

IV B: $GeCl_4$ *nl*; $SnCl_4$ *nl*; $SnCl_2$ *gl*; $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbJ_2 *gl*.

V A: VCl_4 *nl*; $VOCl_3$ *nl*; $NbCl_5$ *nl*; $DiCl_3$ *gl*; $TaCl_5$ *gl*.

V B: PCl_3, $POCl_3$, PBr_3, PJ_3, PJ_2 *nl*; $AsCl_3$ *nl*; $SbCl_5$ *nl*; $SbCl_3$ *sl*; $SbBr_3$ *sl*; SbJ_3 *l*; $BiCl_3$, $BiCl_2$, $BiBr_3$, $BiBr_2$ *gl*.

VI A: $CrCl_2$ *gl*; $MoCl_5$ *nl*; $MoCl_2$ in Aether *nl*; $WoCl_6$, $WoCl_5$ *nl*; $UrCl_4$, UrO_2Cl_2 *gl*.

VI B: S_2Cl_2 und SCl_2 *nl*; $SeCl_2$ *sl*; $TeCl_4$ und TeJ_2 *gl*;

VII A: $MnCl_2$ *gl*.

VII B: Alle Verbindungen der Halogene untereinander, wie auch die Wasserstoffverbindungen derselben sind Nichtleiter.

VIII: $FeCl_2$ *gl*; $FeCl_3$ in Aether *nl*; $CoCl_2$ und $NiCl_2$ *gl*; $PdCl_2$ *l*, auch in Alkohol; $OsCl_4$ *nl*; $PtCl_4$ in Alkohol *gl*.

Der Verfasser zieht aus seinen Beobachtungen keine allgemeineren Schlüsse. Aus der obigen Zusammenstellung geht jedoch hervor, dass vornehmlich die Elemente, welche in der ersten, zweiten, dritten und achten Gruppe vereinigt sind, mit den Halogenen elektrolysirbare Verbindungen bilden, die Elemente der vierten bis siebenten Gruppe dagegen Nichtleiter. Innerhalb der einzelnen Gruppen wechselt jedoch öfter das elektrolytische Verhalten mit steigendem Atomgewicht. In den Gruppen der negativen Elemente findet man mehrmals, dass die höheren Glieder Elektrolyte bilden (z. B. III A, IV B, V A), und in den anderen Gruppen, in welchen die Elektrolyte anfangs überwiegen, bilden die Elemente mit grösstem Atomgewichte Nichtleiter (z. B. I B). Die allgemeine Uebersicht wird übrigens durch den an sich bemerkenswerthen Umstand gestört, dass bei mehreren Elementen eine niedrige Verbindungsstufe als Elektrolyt erscheint, während eine höhere schlecht oder gar nicht leitet (vergl. z. B. bei Sn, Sb, Fe. Se, Hg, Ga). Die

elektrolytische Leitungsfähigkeit hängt also nicht allein von der Natur der verbundenen Stoffe ab, sondern auch von dem Verbindungsverhältniss. — Was den Einfluss des Halogens betrifft, so scheinen im Allgemeinen die Chlorverbindungen am wenigsten gut, die Jodverbindungen am besten zu leiten, wo Unterschiede überhaupt bemerkbar werden (z. B. bei Sb und bei Hg; Fluorverbindungen wurden keine untersucht). — In einigen zweifelhaften Fällen hat der Verfasser die elektrolytische Natur des Leitungsvermögens durch besondere Beobachtungen zu bestätigen gesucht, so z. B. bezüglich des $HgCl_2$. Er schliesst sich der Ansicht an, dass der Anschein einer metallischen Leitung durch die rasche Verbreitung der Producte der Elektrolyse in dem geschmolzenen Elektrolyten bedingt sei. Bei der Elektrolyse des Quecksilberchlorids erzeugt das an der Kathode abgeschiedene Quecksilber sogleich secundär Chlorür, welches alsbald von dem geschmolzenen Chlorid gelöst wird und in der Lösung nach der Anode gelangt, wo es fortan alles abgeschiedene Chlor unter Regeneration von Chlorid bindet. Dem Anscheine nach findet deshalb keine elektrolytische Zersetzung statt. Doch konnte der Verfasser in Uebereinstimmung mit seiner Auffassung, in dem Chlorid, welches anfänglich vollkommen rein war, nach der Elektrolyse Spuren von Chlorür nachweisen.

In einigen Fällen widersprechen die Resultate des Verfassers den bisher gültigen Annahmen, so namentlich bezüglich der Leitungsfähigkeit von $AlCl_3$ und $FeCl_3$. Geschmolzenes Aluminiumchlorid galt als Elektrolyt nach einer Angabe von Buff, der aber vermuthlich ein mit Chlornatrium verunreinigtes Präparat untersucht hat. Die reine Verbindung, welche sich der Verfasser darstellte, leitete in geschmolzenem Zustande den Strom nicht, ebenso wenig $AlBr_3$, selbst wenn es bis zu seinem Siedepunkte (270°) erhitzt wurde. — Eisenchlorid war bisher in wasserfreiem Zustande nicht untersucht. Der Verfasser zählt es zu den Nichtleitern, weil eine Lösung der reinen, trockenen Verbindung in wasserfreiem Aether völlig isolirt. In geschmolzenem Zustande zeigte sich Leitungsvermögen, welches aber wahrscheinlich durch eine Zersetzung beim Schmelzen hervorgebracht wird. Das reine Chlorid enthielt nach dem Schmelzen immer Spuren von Chlorür, welches elektrolytisch zu leiten vermag. — Die Ansicht, dass $FeCl_3$ und $AlCl_3$ Elektrolyte seien, glaubte man durch die Beobachtung von Hittorf bestätigt, wonach die wässrigen Lösungen jener beiden Verbindungen elektrolysirt und die Metalle als Ionen durch den Strom fortgeführt werden. Jetzt müssen diese Verbindungen zu jenen gezählt werden, welche, wie auch z. B. Chlorwasserstoff, nur in wässriger Lösung leiten, während sie für sich allein im flüssigen Zustande Nichtleiter sind. Das elektrolytische Leitungsvermögen wird in solchen Fällen vermuthlich durch eine chemische Einwirkung des Wassers, durch Hydratbildung, hervorgerufen. Horstmann.

Ueber das chemische Gleichgewicht von P. Duhem (*Compt. rend.* 106, 485). Der Verfasser macht gegen Le Chatelier (*diese Berichte* XXI, Ref.) vollberechtigte Prioritätsansprüche geltend.

Horstmann.

Ueber die Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme und über die specifische Wärme des Wassers von C. Dieterici (*Ann. phys. Ch.* N. F. 33, 417). Zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes bietet gegenwärtig das Joule-Lenz'sche Gesetz, welches die von einem elektrischen Strome entwickelte Wärmemenge mit der Intensität des Stromes und dem Widerstand des durchflossenen Leiters verknüpft, einen vortheilhaften Weg dar, weil die Constanten, die nothwendig sind, um die elektrischen Messungen auf mechanisches Maass zu reduciren, in den letzten Jahren mit grosser Genauigkeit festgestellt worden sind. Der Verfasser hat von diesem Umstand Gebrauch gemacht. — Zur Wärmemessung benutzt er das Eiscalorimeter, welches nach den Angaben von Schuller und Wartha (*Ann. phys. Ch.* N. F. 2, 359) behandelt wurde. Als Wärmeeinheit diente die gleichfalls von Schuller und Wartha vorgeschlagene mittlere Calorie, d. h. der hundertste Theil derjenigen Wärmemenge, welche von einer Gewichtseinheit Wasser abgegeben wird, während sie sich von 100° auf 0° abkühlt. Diese Einheit ist die einzige, welche stets genau nach der Definition reproducirt und ohne Temperaturmessung vermittelst des Eiscalorimeters bestimmt werden kann, weshalb sie jeder andern vorzuziehen ist. — Wie die nothwendigen elektrischen Messungen ausgeführt wurden, möge im Originale nachgesehen werden. Als Gesammtmittel aus zwei Versuchsreihen ergab sich das mechanische Wärmeäquivalent gleich 432.7 kg.-Mtr.

Um dieses Resultat mit den Ergebnissen anderer Forscher vergleichen zu können, müsste die specifische Wärme des Wassers bei verschiedenen Temperaturen genau bekannt sein. Da aber in dieser Beziehung noch ziemlich grosse Unsicherheit besteht, zog es der Verfasser vor, den umgekehrten Weg einzuschlagen. Er berechnete nach seinen und andern zuverlässigen Beobachtungen über das mechanische Wärmeäquivalent den Gang der specifischen Wärme des Wassers und verglich die Resultate dieser Rechnung mit den directen Beobachtungen. — Die ausgedehntesten neueren Untersuchungen über das mechanische Wärmeäquivalent rühren von Rowland her (*Proc. Am. Ac.*, Boston 1880, 7, 75). Dieselben sind mit der grössten Sorgfalt durchgeführt und stimmen ausgezeichnet mit den zuverlässigen älteren Messungen von Joule und Andern überein. Die Resultate Rowland's zeigen aber unzweifelhaft, dass die specifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 30° beträchtlich abnimmt. Denn die Arbeit, welche zur Erwärmung von einem Kilogramm Wasser um einen Grad auf-

gewendet werden musste, betrug z. B. bei 6° = 429.5 kg.-Mtr. bei 15° dagegen nur 427.4 kg.-Mtr. und bei 30° nur 425.6 kg.-Mtr. Diese Zahlen sind ferner sämmtlich kleiner als der vom Verfasser gefundene Werth. Daraus folgt, dass die mittlere specifische Wärme zwischen 0° und 100° grösser sein muss als zwischen 0° und 30°, d. h. über 30° muss die specifische Wärme des Wassers wieder zunehmen. Unter der Voraussetzung nun, dass diese Zunahme proportional mit der Temperatur erfolge, berechnet der Verfasser nach seinen und Rowland's Messungen über das mechanische Wärmeäquivalent folgende Werthe der specifischen Wärme des Wassers für die beistehenden Temperaturen:

0°	1.0000
10°	0.9943
20°	0.9893
30°	0.9872
40°	0.9934
70°	1.0120
100°	1.0306.

Der Verfasser zeigt, dass alle directen Beobachtungen mit den angeführten Zahlen genügend übereinstimmen. Diese Zahlen stellen also den Gang der specifischen Wärme des Wassers mit steigender Temperatur richtig dar, soweit man es bis heute beurtheilen kann.

Ueber die Bestimmung der Moleculargrössen von Salzen aus der elektrischen Leitungsfähigkeit ihrer wässrigen Lösungen von P. Walden (*Zeitschr. physik. Chem.* 2, 49). Ueber Grundlage und Zweck dieser Untersuchungen vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 764. Die jetzige Fortsetzung beschäftigt sich mit den Salzen der arsenigen Säure, den Arsensäuren, der Fluorwasserstoffsäure, der Jodsäure, der Perjodsäure, der Chromsäure, der Platincyanwasserstoffsäure und der Chromicyanwasserstoffsäure.

Horstmann.

Ueber Chromsäure von W. Ostwald (*Zeitschr. physik. Chem.* 2, 78). Nach dem elektrischen Leitungsvermögen der wässrigen Chromsäurelösungen sieht sich der Verfasser genöthigt, darin nicht die Säure H_2CrO_4, sondern Dichromsäure, $H_2Cr_2O_7$ anzunehmen. Dieser Schluss wird durch die Gefrierpunktserniedrigung der Lösung bestärkt.

Horstmann.

Bemerkungen über einen Punkt aus der kinetischen Theorie der Gase von W. Ostwald (*Zeitschr. physik. Chem.* 2, 81). Das Gesetz, dass die Ausflussgeschwindigkeit eines Gases durch eine enge Oeffnung umgekehrt proportional mit der Quadratwurzel aus dem specifischen Gewichte ist, hängt keineswegs von den hypothetischen

Annahmen der kinetischen Gastheorie ab, wie zuweilen irrthümlich behauptet wurde. Dasselbe ist vielmehr eine Folge rein mechanischer Principien. Horstmann.

Ueber die wahrscheinliche Aeusserung chemischer Anziehung als mechanischer Zug von J. W. Langley (*Zeitschr. phys. Chem.* II, 83). Der Verfasser hängte die eine Elektrode einer Zersetzungszelle an der Waage auf und fand, dass dieselbe während der ersten Zeit des Stromdurchganges (20 Sec. bis 1 Min.) schwerer wurde, wenn sie als positiver Pol diente und leichter als negativer Pol, obgleich im weiteren Verlauf der Elektrolyse das Umgekehrte eintreten musste. Die Erscheinung ist eine einfache Folge von der Wanderung der Ionen, durch welche die Anode mit einer dichteren, die Kathode mit einer verdünnteren Lösung umkleidet wird. Horstmann.

Einfache Herleitung einiger für die Chemie wichtiger thermodynamischer Beziehungen von Ch. M. van Deventer (*Zeitschr. physik. Chem.* II, 92). Im Auszuge nicht wiederzugeben.

Horstmann.

Eine Bestimmung des Verhältnisses der Atomgewichte von Kupfer und Silber von Th. W. Richards (*Proc. Amer. Ac. of Arts and Sc.*, Boston, XIV, 342). Durch das Resultat der elektrolytischen Versuche von N. Shaw (*diese Berichte* XX, Ref. 87) wurde der Verfasser veranlasst, das Verhältniss der Atomgewichte von Kupfer und Silber auf chemischem Wege nochmals zu bestimmen. Er benutzte die directe Fällung des Silbers aus dem Nitrat durch metallisches Kupfer. Die Reaction verläuft völlig normal, wenn man bei möglichst niedriger Temperatur arbeitet. Das Atomgewicht des Kupfers ergab sich = 63.437, wenn Ag = 107.675 gesetzt wurde. Dieser Werth nähert sich sehr dem von Shaw gefundenen (63.36), und ist grösser als der bisher angenommene (63.17). Horstmann.

Versuche zur directen Vergleichung des Aequivalentes von Zink mit dem des Wasserstoffes von H. C. Reynolds und W. Ramsay (*Chem. Soc.* 1887, 854—866). Ein genau bekanntes Gewicht des mit grösster Sorgfalt rein dargestellten Metalles wurde in Säuren gelöst in einem Apparate, welcher gestattete, allen frei gewordenen Wasserstoff zu sammeln und genau zu messen, so dass sein Gewicht berechnet werden konnte. Die Darstellung von reinem Zink geschah in der Weise, dass aus mehrfach umkrystallisirtem Zinkvitriol Zink galvanisch niedergeschlagen wurde. Das so gefällte Metall wurde in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und aus der ammoniakalischen Lösung mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagen. Die ersten Antheile der Fällung, welche eine schwach röthlich braune Farbe hatten, wurden entfernt und nur die rein weissen

Portionen verwendet. Das Sulfid wurde wieder gelöst und dem beschriebenen Processe nochmals unterworfen, sodann in Sulfat verwandelt und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus der wässerigen Lösung auf einer Platindrahtelektrode galvanisch niedergeschlagen. Das Metall wurde in einer luftleer gepumpten Röhre aus strengflüssigem Glase geschmolzen und in einen dünnen Barren gegossen. Einen Theil dieses Metalles verflüchtigte man in einer luftleer gemachten Glasröhre. Das verflüchtigte Metall war so rein, dass es von Salzsäure oder Schwefelsäure so gut wie gar nicht angegriffen wurde und deshalb bei den Versuchen nicht verwendet werden konnte. Aus fünf aufeinander folgenden Versuchen, welche unter den 29 ausgeführten völlig einwurfsfrei verliefen, berechnete sich das Atomgewicht des Zinks im Mittel zu 65.4787 ± 0.016135 (Maximalwerth = 65.5522; Minimalwerth = 65.4141). Schertel.

Bemerkung über das Atomgewicht des Goldes von T. E. Thorpe und A. P. Laurie (*Chem. Soc.* 1887, 866). Gegenüber den Bemerkungen von Krüss (*diese Berichte* XX, 2365) betonen die Verfasser, dass ein constanter Gehalt von reducirtem Golde in dem Kaliumgoldbromid nicht angenommen werden könne und dass sie bei ihrer Arbeit viele Präparate dargestellt haben, welche beim Lösen in Wasser keine Spur freies Gold hinterlassen haben (s. a. *diese Berichte* XX, Ref. 501). Schertel.

Ueber die Bestimmung des Atomgewichtes des Sauerstoffes von Edward W. Morley (*Americ. Chem. Journ.* 10, 21—26). Verfasser ist mit der Atomgewichtsbestimmung des Sauerstoffes beschäftigt und beschreibt hier das Verfahren, welches er zu befolgen gedenkt und durch welches er die dem Sauerstoff und dem Wasserstoff beigemischten Stickstoffmengen mit Schärfe zu bestimmen vermag. Schertel.

Verdrängung des Kupfers durch Zink in einigen Kupfersalzlösungen von A. Destrem (*Compt. rend.* 106, 489—492). Taucht man eine blanke Zinkplatte in Kupfersalzlösungen, so schlägt sich eine Kupferschicht nieder, deren Ansehen mit der Natur des angewandten Salzes wechselt: so erzeugen die Salze der starken Säuren einen wenig festhaftenden, pulvrigen kastanienbraunen bis schwarzen Ansatz, die schwach alkalischen eine rothe, festhaftende und die Salze mit schwachen Säuren eine messinggelbe festhaftende Schicht. Verfasser hat die Bildung der rothen und gelben Ansätze, welche aus schwach alkalischen oder neutralen Lösungen der Kupfersalze mit schwachen Säuren (Kupferacetat, -formiat, -pikrat auch Cuprammoniumsulfat) entstehen, studirt, in der Weise, dass er die Zinkplatte wiederholt nur kurze Zeit in jedesmal erneuerte Kupfersalzlösung tauchte und die Platte (sammt anhaftendem Kupfer) jedesmal wog. Dabei

zeigte es sich, dass nach dem ersten Eintauchen stets eine Gewichtszunahme, nach den folgenden dagegen eine allmählich steigende, schliesslich constant werdende Gewichtsabnahme zu verzeichnen war. Da die Aequivalentgewichte von Kupfer und Zink sich wie 31.75 : 32.5 verhalten, so sollte, wenn einfach Austausch von Zink gegen Kupfer stattfände, von Anfang an eine Gewichtsabnahme eintreten: die gegentheilige Beobachtung sowie das vollkommene Festhaften der Schicht und ihre Farbe (hellgelb — kupferroth) lassen den Verfasser darauf schliessen, dass sich beim Eintauchen in schwach alkalische oder neutrale Lösung im ersten Moment eine Kupferlegirung bildet.

Gabriel.

Die Reaction zwischen Zink und Schwefelsäure von M. Pattison Muir und R. H. Adie (*Chem. Soc.* 1888, 47—58). Das Verhalten von Schwefelsäuren verschiedener Concentrationsgrade gegen Zink von verschiedener Reinheit (Handelszink, umdestillirtes Zink, platinirte Zinkspäne u. s. w.) wurde bei wechselnden Temperaturen geprüft und die auftretenden Gase, sowie die Rückstände untersucht. Je reiner das Zink ist, desto geringer sind die bei gewöhnlicher Zimmertemperatur entwickelten Mengen von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff sowohl bei Anwendung verdünnter als concentrirter Säuren. Wenn 1 Mol. Schwefelsäurehydrat mit 10—12 Mol. H_2O verdünnt ist, so bildet Wasserstoff fast das einzige gasförmige Reactionsproduct selbst beim Siedepunkt der Säure. Bei Anwendung von nahezu reinem Zink vermindert sich bei der Temperatur von 160° durch Verdünnung der Säure sowohl die Menge des auftretenden Schwefelwasserstoffs als der schwefligen Säure; bei Anwendung von Handelszink ist es die letztere, welche mehr zurücktritt. Selbst bei einer Verdünnung von H_2SO_4, 100 H_2O wurde mit Handelszink bei Temperaturen zwischen 0° und dem Siedepunkt der Säure noch Schwefelwasserstoff beobachtet. Platinirtes Zink verhält sich ähnlich wie das Zink des Handels. Eine Säure von der Concentration H_2SO_4, 2 H_2O entwickelt mit Handelszink bei 100° kaum Spuren von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd, bei 165° dagegen reichliche Mengen des ersteren mit Spuren von Schwefeldioxyd, bei 180° tritt Schwefelwasserstoff in Strömen auf, fast frei von schwefliger Säure. Unter denselben Umständen entwickelt das fast reine Zink (aus der Lösung des umdestillirten Zinks durch Schwefelwasserstoff gefällt, wieder gelöst und galvanisch niedergeschlagen) beide Gase in grösseren Mengen. Beträchtliche Abscheidungen von Schwefel werden nur durch platinirtes Zink hervorgerufen; bei niederer Temperatur oder mit Säuren, welche stärker sind als H_2SO_4, 2 H_2O wurde freier Schwefel niemals beobachtet, auch dann nicht, wenn Schwefelwasserstoff und schweflige Säure auftraten. — Die Wirkung der Schwefelsäure auf Zink bietet weit verwickeltere Erscheinungen als die von Schwefelsäure auf Kupfer

(s. Sp. U. Pickering, *diese Berichte* XI, 258). Es scheint, dass die verschiedenen Reactionen durch die Einwirkung des Zinks auf verschiedene Molecularaggregate von Schwefelsäure und Wasser oder von Schwefelsäureanhydrid und Wasser bedingt werden und dass die Zusammensetzung dieser Molecularverbindungen ausser mit der Concentration der Säure auch mit der Temperatur veränderlich sei. Schertel.

Ein antikes Verfahren, Edelsteine und Gläser phosphorescirend zu machen theilt Berthelot (*Compt. rend.* 106, 443—446) aus einem dem 15. Jahrhundert entstammenden Manuscripte mit, welches eine Sammlung griechischer Alchemisten enthält. In der Vorschrift spielen die Galle von Seethieren, Kupferrost, Talk und Eau divine (Alkalipolysulfid?) eine Rolle. Gabriel.

In welcher Oxydationsstufe sind Chrom und Mangan in ihren fluorescirenden Verbindungen enthalten? von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 106, 452—454). Fortsetzung der in *diesen Berichten* XXI Ref. 81 erwähnten Arbeit. Gabriel.

Ueber die Rolle des Absorptionsvermögens der Erdböden bei der Bildung der natürlichen Natriumcarbonate von Paul de Mondésir (*Compt. rend.* 106, 459—462). 1 kg einer sehr humus- und kalkhaltigen, ungedüngten Erde wurde in 4 L einer 1 procentigen Kochsalzlösung vertheilt; dadurch verwandelten sich ca. 15 pCt. des Kochsalzes in Chlorcalcium. Nachdem nun die Salze fast vollständig durch Auswaschen entfernt worden waren, wurde die Erde in reinem Wasser mit Kohlensäure behandelt und diese Operation viermal wiederholt. Beim Verdunsten der Lösungen schied sich zunächst Calciumcarbonat und darnach eine der verwandelten Kochsalzmenge entsprechende Menge Soda ab. Durch zwanzigfache Wiederholung der nämlichen Versuche mit demselben Kilo Erde konnten mehr als 100 g Soda hergestellt werden. Somit ist die Erklärung Berthollet's betreffend die Entstehung der natürlichen Soda insofern richtig, als letztere ihr Natrium dem Kochsalz, ihre Kohlensäure dem Calciumcarbonat verdankt. Die Reaction vollzieht sich aber weder direct noch continuirlich, sondern in zwei Phasen: zunächst erzeugt die Erde aus dem Kochsalz Chlorcalcium, wobei sie Kalk abgiebt und Natron fixirt; in der zweiten Phase, welche erst nach Entfernung des Chlorcalciums (z. B. durch Regen) stattfinden kann, machen Calciumbicarbonat und Kohlensäure das Natron aus dem Erdboden frei, während letzterer Kalk aufnimmt. Gabriel.

Ueber das Verhalten des Dreifach-Schwefelarsens zum Jod und über zwei neue Arsenverbindungen von R. Schneider (*Journ. prakt. Chem.* [2] 36, 498—515). Das gefällte Arsentrisulfid zersetzt sich mit Jod nach der Formel $As_2S_3 + 6J = 2AsJ_3 + 3S$, analog der Umsetzung, welche das Realgar erfährt (s. *diese Berichte*

XX, Ref. 164) Auripigment verlangt zu dieser Zersetzung eine etwas höhere Temperatur. Die im Verhältniss der obigen Gleichung hergestellte Mischung erstarrt nach dem Schmelzen zu einer licht mennigrothen krystallischen Masse, welche sich in Schwefelkohlenstoff beinahe völlig löst. Während nach früheren Versuchen des Verfassers (*Pogg. Ann.* 111, 249) Musivgold mit Jod sich nach der Gleichung $2\,SnS_2 + 8\,J = SnJ_4, SnS_2 + 2\,SJ_2$ umsetzt, kann die analoge Reaction mit Schwefelarsen nicht statt haben, weil Dreifachschwefelarsen und Jodschwefel sich bei wenig erhöhter Temperatur zu Arsentrijodid und Schwefel umlagern. Wird die Schmelze aber bis zum Sieden erhitzt, so treten reichlich Joddämpfe auf, weil nun wenigstens ein Theil der Masse der umgekehrten Reaction: $2\,AsJ_3 + 3\,S = As_2S_3 + 6\,J$ unterliegt; das Destillat enthält überdem Jodarsen und etwas Schwefel. Unterwirft man das Destillat in einer unten zugeschmolzenen dicht verschlossenen, schwach geneigten Glasröhre der Saigerung bei vorsichtig gesteigerter Temperatur, so schmilzt gegen 72° ein Theil der Masse als dunkelschwarzbraune Flüssigkeit aus, welche bei wenig niedrigerer Temperatur krystallisch erstarrt. In dieser Masse sind Arsen, Schwefel und Jod in Verhältnissen vertreten, welche einer Verbindung $2\,AsJ_3 + SJ_6$ also einem Arsenjodid-Schwefelhexajodid entsprechen. Dass die Substanz eine wahre chemische Verbindung darstellt, dafür spricht ausser der krystallinen Beschaffenheit der niedrige Schmelzpunkt: 72°, etwa 64° unter dem Schmelzpunkte des Arsentrijodides und etwa 28° unter dem des Schwefelhexajodides. Die Verbindung, welche eine schwarzgraue, spröde Masse von grossblätterigem Gefüge darstellt, verliert, als Pulver oder in Stücken der Luft ausgesetzt, in kurzer Zeit den ganzen Jodgehalt, ein Gemenge von Schwefelarsen und Schwefel hinterlassend. — Eine vom Verfasser früher (s. *diese Berichte* XIV, 1705) für die Zersetzung einer Mischung von Arsensulfür mit Jod im Verhältniss von $3\,As_2S_3 : 12\,J$ aufgestellte Gleichung ist dahin zu berichtigen, dass Jodarsen und freier Schwefel entstehen und ein Theil des Arsensulfürs unzerlegt bleibt. Wird beim Zusammenschmelzen von $As_2S_3 + 4\,J$ Schwefelarsen angewendet, welches noch arsenige Säure enthält, so bleibt beim Lösen der Schmelze in Schwefelkohlenstoff ein blassgelbes Pulver von der Zusammensetzung $2\,As_2S_3 . 3\,(AsJ_3, As_2O_3)$ also ein Arsenoxyjodosulfuret. Dasselbe entsteht auch, wenn Jodarsen und Schwefelarsen im offenen Kolben einige Zeit über den Schmelzpunkt erhitzt werden und die flüssige Masse in dünner Schicht über die Gefässwand sich ausbreitet. Die Verbindung erscheint unter dem Mikroskop völlig gleichmässig, aber nur undeutlich krystallisch. Siedendes Wasser zieht Jodarsen aus. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie luftbeständig, beim Erhitzen erscheinen nach einander ohne vorhergehendes Schmelzen die Sublimate von Jodarsen, Schwefelarsen und arseniger Säure.

Schertel.

Untersuchungen über das Ruthenium: Ueberruthensäure von H. Debray und A. Joly (*Compt. rend.* 106, 328—333). Die reine Ueberruthensäure lässt sich ohne Veränderung in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahren, wenn man jede Spur von Feuchtigkeit und organischer Substanz ausschliesst. Die Säure schmilzt bei 25°5 zu einer orangerothen Flüssigkeit, erstarrt sehr langsam, krystallisirt gut nur durch Sublimation, zeigt die Spannung 183 resp. 20 mm bei 100°8 resp. 42°, lässt sich mit Wasser unzersetzt destilliren, wenn letzteres Chlor oder Hypochlorite enthält, und zeigt bei 100° und 106 mm Druck die Dampfdichte 5.77 (ber. 5.81 für RuO_4; Ru = 104). — Die wässrige Lösung der Ueberruthensäure zersetzt sich nach einiger Zeit am Lichte und in der Dunkelheit unter Abgabe von Sauerstoff und Bindung eines schwarzen, den Gefässwandungen anhaftenden Ueberzuges, welcher nach dem Trocknen (etwas über 100°) die Zusammensetzung $Ru_2O_3H_2O$ besitzt, aber unter Umständen auch einen etwas anderen Wassergehalt zeigt. Noch schneller zerfällt die wässrige Ueberruthensäurelösung beim Kochen, indem sich schwarz glänzende Schuppen von $Ru_4O_9 . 2H_2O$ absetzen. Letzteres und ebenso das vorher genannte Oxyd gaben beim Erhitzen auf 360° Ru_4O_9 und dieses verwandelt sich bei 440° in violettblaues Dioxyd. — Ueberruthensäure verträgt Temperaturen unter 106°, ohne dass Zerfall eintritt; bei 107° zersetzt sie sich plötzlich unter Auftreten einer russenden Flamme; dabei überziehen sich die Gefässwandungen mit amorphem Dioxyd, während die ursprünglich geschmolzene Masse am Boden des Gefässes aus krystallisirtem Dioxyd besteht (vergl. dieselben Autoren, *diese Berichte* XXI, Ref. 4). Gabriel.

Beiträge zur Chemie des Mangans von Br. Franke (*Journ. prakt. Chem.* [2], 36, 451—468; siehe auch *diese Berichte* XX, 537 und 684, Ref.) Doppelsalz eines schwefelsauren Manganoxydes mit Schwefelsäure, $Mn_2(SO_4)_3 . H_2SO_4 + 4H_2O$. In 100ccm concentrirter Schwefelsäure werden 8 g Kaliumpermanganat eingetragen und unter Erwärmen und Umschwenken gelöst: Sobald die Temperatur der Mischung 70° erreicht hat, beginnt die Lösung des Oxydsulfates sich unter Sauerstoffentwicklung zu zersetzen. Man erwärmt nun mit der Vorsicht, dass die Temperatur nicht über 100° steigt, und lässt erkalten, wenn ein rothbraunes krystallinisches Salz sich ausgeschieden hat. Die grün gefärbte Säure wird von den Krystallen abgegossen, der Rest möglichst abgesaugt und das Salz in kleinen Mengen in wenig absoluten Alkohol eingetragen und von anhängender Säure frei gewaschen. Zuletzt wird das rothbraune Salz durch Waschen mit Aether von Alkohol befreit. — Bei stärkerem Erwärmen verliert dieses Salz Schwefelsäure und Wasser und wird zu grünem schwefelsaurem Manganoxyd (s. u.). Wird es mit wenig Wasser versetzt, so zerfällt

es in schwefelsaures Manganoxydul, Schwefelsäure und manganoxydulhaltiges Mangandioxydhydrat. Das Gewichtsverhältniss des im Mangansulfat enthaltenen und des als Dioxydhydrat ausgeschiedenen Mangans ist nahe 1:1. Die beiden Manganatome sind in diesem schwefelsauren Manganoxyd mit verschiedener Werthigkeit anzunehmen. Für den Vorgang der Zersetzung mit Wasser werden folgende Gleichungen gegeben:

$$\overset{II}{Mn}<^{SO_4}_{SO_4}>\overset{IV}{Mn}SO_4 . H_2SO_4 + 4H_2O = \overset{II}{Mn}<^{O}_{O}>\overset{IV}{Mn}<^{OH}_{OH} + 4H_2SO_4.$$

Dieses Manganoxyhydrat — saures manganigsaures Manganoxydul — wird von der anwesenden freien Schwefelsäure in Mangansulfat und manganige Säure zerlegt:

$$\overset{II}{Mn}<^{O}_{O}>\overset{IV}{Mn}<^{OH}_{OH} + H_2SO_4 = MnSO_4 + \overset{IV}{Mn}(OH)_4.$$

Diese manganige Säure, welche unter Abspaltung von Wasser in H_2MnO_3 übergeht, scheint im Manganoxyduloxyd $\overset{IV}{Mn}<^{O_2Mn}_{O_2Mn}$ vorhanden zu sein. Dass es die freie Schwefelsäure ist, welche die Zersetzung des gebildeten Manganoxydhydrates bewirkt, lässt sich zeigen, indem man das Sulfat in kleinen Portionen unter stetem Umrühren in verdünnte Sodalösung einträgt, wobei sich ein krystallinischer Körper abscheidet, der mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet noch 1 Mol. Wasser enthält. Wird dieses durch stärkeres Erhitzen ausgetrieben, so hinterbleibt ein schwarzes Oxyd, welches durch verdünnte Säure in 1 Mol. Manganoxydulsalz und 1 Mol. Mangandioxyd gespalten wird. — Wird angenommen, dass in dem rothbraunen Manganoxydsulfate das vierte Atom Schwefelsäure nicht die Rolle des Krystallwassers habe, sondern gebunden sei, so erhält die Verbindung die Constitution $\overset{II}{Mn}<^{SO_4}_{SO_4}>\overset{IV}{Mn}<^{OSO_2 . OH}_{OSO_2 . OH} + H_2O$ (Manganalaunsäure). — Schwefelsaures Manganoxyd, $Mn_2(SO_4)_3$ = manganschwefelsaures Manganoxydul. Man verfährt, wie bei der Darstellung des rothbraunen Salzes, erhitzt jedoch weiter, wenn die Sauerstoffentwicklung beginnt. Dabei geht die grüne Farbe der Schwefelsäure in violett über, und das anfänglich abgeschiedene rothbraune Salz wird durch das stärkere Erhitzen in ein grünes, krystallisches Salz verwandelt. Nun lässt man erkalten, giesst und saugt die violette Lösung vom Krystallbrei ab und erhitzt die Krystalle auf dem Sandbad in einer Porzellanschale unter stetem Umrühren bis die letzten Antheile der freien Säure verjagt sind. Das dunkelgrüne Salz erfährt durch Wasser und durch verdünnte Sodalösung dieselbe Zersetzung, wie das rothbraune Doppelsalz. Seiner Constitution entspricht die Formel $\overset{II}{Mn}<^{SO_4}_{SO_4}>\overset{IV}{Mn}SO_4$; es stellt sich dar als ein Salz der Manganschwefelsäure $^{HO . SO_2 . O}_{HO . SO_2 . O}>\overset{IV}{Mn}SO_4$, welche dem salzsauren Manganteta-

chlorid (*diese Berichte* XX, 537, Ref.) und der Manganfluorwasserstoffsäure (*diese Berichte* XIX, 662 Ref.) entspricht. — Ueber ein Doppelsalz eines schwefelsauren Manganoxyds mit Kaliumsulfat, $Mn_2(SO_4)_3 . K_2SO_4$. Fügt man zu der schwach grün gefärbten concentrirten Schwefelsäure, aus welcher das rothbraune Doppelsalz sich ausgeschieden hat, ein wenig Wasser, so dass die grüne Farbe in braun übergeht und trägt sodann nochmals 8 g Kaliumpermanganat ein, so scheidet sich beim Erwärmen Manganheptoxyd aus, welches durch Umschwenken gelöst werden muss. Das Erwärmen hat sehr vorsichtig zu geschehen, weil das Heptoxyd leicht unter Feuererscheinung verpufft. Allmählich scheidet sich unter Sauerstoffentwicklung ein rothbraunes Salz aus, welches nach der Analyse und nach seinem Verhalten beim Vermischen mit wenig Wasser als das Kaliumdoppelsalz des manganschwefelsauren Manganoxyduls (Kaliumsalz der Manganalaunsäure) betrachtet werden muss. — Krystallisirtes Manganoxydhydrat, saures manganigsaures Manganoxydul, $\overset{II}{Mn} . O_2 . \overset{IV}{Mn}(OH)_2$ wird erhalten, wenn man eines der beschriebenen Doppelsalze in Sodalösung einträgt. Die Krystalle besitzen Metallglanz und eine stahlgraue Farbe; in dichten Massen erscheint das Manganoxydsalz braun. Mit verdünnten Säuren zerfällt es in Manganoxydulsalz und manganige Säure. Bei 120° verliert es das Wasser noch nicht. — Manganige Säure (Mangandioxydhydrat), $\overset{IV}{Mn}O . (OH)_2$, wird rein erhalten, wenn man das schwefelsaure Manganoxyd oder die Doppelsalze desselben in verdünnte Schwefelsäure einträgt, in welcher sie sich mit brauner Farbe lösen, um bald darauf einen zimmtfarbigen Niederschlag abzuscheiden, welcher aus reiner manganiger Säure besteht. Derselbe wird rasch filtrirt, mit kaltem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet. Das braune Pulver vierliert bei stärkerem Erhitzen Wasser und Sauerstoff. — Von polymanganigen Säuren ist früher die Verbindung $3 MnO_2 . 2 H_2O$ beschrieben worden. Ein von Stingl und Morawski (*Journ. prakt. Chem.* [2], 18, 78) aus Kaliumpermanganat erhaltener Niederschlag $8 MnO_2 . 3 H_2O . K_2O$ ist ein saures Salz einer polymanganigen Säure. — Einwirkung der concentrirten Salzsäure auf Mangandioxyd. Mangandioxyd löst sich in Salzsäure zu einer braunen Flüssigkeit, welche Chlor entwickelt. Für diese Vorgänge stellt Verfasser folgende Gleichungen auf:

$$1.\ O . \overset{IV}{Mn} . O + 6 HCl = \begin{matrix} H . (\overset{II}{Cl_2}) \\ H . (\overset{II}{Cl_2}) \end{matrix} > \overset{IV}{Mn} Cl_2 + 2 H_2O.$$

Das durch freiwillige Zersetzung der Manganchlorwasserstoffsäure entstehende Manganchlorür verbindet sich mit H_2MnCl_6 gemäss der Gleichung:

$$MnCl_2 + \begin{matrix} H . (Cl_2) \\ H . (Cl_2) \end{matrix} > \overset{IV}{Mn} Cl_2 = \overset{II}{Mn} < \begin{matrix} (Cl_2) \\ (Cl_2) \end{matrix} > \overset{IV}{Mn} Cl_2 + 2 HCl;$$

aus der letzteren Verbindung scheidet Wasser $\overset{II}{Mn}<^{O}_{O}>\overset{IV}{Mn}<^{OH}_{OH}$ ab. — Die beschriebenen Versuche zeigen, dass im Manganoxyd und den analog constituirten Verbindungen keine Sesquioxyde vorliegen. Schertel.

Wismuthjodid und Wismuthfluorid von B. S. Gott und M. M. Pattison Muir (*Chem. Soc.* 1888, 137). Auf nassem Wege wird Jodwismuth am besten dargestellt, indem man eine ziemlich concentrirte wässerige Lösung von Jodkalium zu Wismuthnitrat hinzufügt, welches in der möglich kleinsten Menge verdünnter Salpetersäure gelöst ist. Der Niederschlag wird in dem geringsten Volumen concentrirter wässeriger Jodwasserstoffsäure gelöst und Wasser zugesetzt, bis der grössere Theil, aber nicht die ganze Menge Wismuth als braunes Jodid gefällt ist. Dasselbe wird auf 100° erwärmt, wobei der grösste Theil des freien Jodes sich verflüchtigt, dann ein bis zweimal mit absolutem Alkohol gewaschen und schliesslich bei 100° getrocknet. Das specifische Gewicht des so dargestellten Salzes ist 5.65 bei 20° C.; das auf trockenem Wege dargestellte besitzt das spec. Gew. = 5.64. Mit gleichen Mengen Wasser werden die nach beiden Methoden dargestellten Jodide in gleichen Zeiten in gleichen Verhältnissen zersetzt. — Wismuthfluorid. Der früher (s. *diese Berichte* XIV, 360) angegebenen Darstellungsmethode wird folgende hinzugefügt. Zu Wismuthnitrat, welches in der möglichst geringen Menge verdünnter Salpetersäure gelöst ist, wird eine ziemlich concentrirte Lösung von Fluorkalium gegeben, bis das Wismuth vollständig ausgefällt ist. Der Niederschlag wird wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen und dann in kochendem Wasser suspendirt und dieses von Zeit zu Zeit erneuert, bis es kein Kali mehr aufnimmt. Das Salz ist nach dem Trocknen bei 100° Fluorwismuth, BiF_3. Es ist ein schweres Pulver vom spec. Gew. 5.32. Durch Erhitzen bis zum Schmelzen wird es nicht verändert; auch erfährt es keine Umsetzung, wenn es mit Schwefel erhitzt wird. In Wasser und Alkohol ist es unlöslich. — Wismuthoxyfluorid, BiOF, ist ein schweres, weisses krystallisches Pulver vom spec. Gew. 7.5 bei 20°. In mässiger Rothgluth bleibt es beständig, in heller Rothgluth wird es zersetzt. (Darstellung siehe in *diesen Berichten* XIV, 360.) Schertel.

Ueber die Legirungen von Kalium und Natrium von A. Joannis (*Ann. Chim. Phys.* [6] XII, 358—384). Aus den calorimetrischen Versuchen des Verfassers ergeben sich folgende Resultate: Specifische Wärme des flüssigen Kaliums: 0.25; latente Schmelzwärme des Aequivalentes Kalium: 0.614 Cal. Spec. W. des flüssigen Natriums: 0.21; latente Schmelzwärme des Aequivalentes Natrium: 0.73 Cal. Bei der Vereinigung von festem Natrium und Kalium zu flüssigen

Legirungen werden folgende Wärmemengen entwickelt: Na_2K: — 2.93 cal.; NaK: — 0.14 cal.: NaK_2: + 1.94 cal.; NaK_3: + 1.16 cal. Für flüssiges Kalium und Natrium ergeben sich folgende Vereinigungswärmen: Na_2K: — 0.86 cal.; NaK: + 1.20 cal.; NaK_2: + 3.89 cal.; NaK_3: + 3.72 cal. Verfasser betrachtet nur NaK_2 als wirkliche Legirung, die übrigen Compositionen als Lösungen des überschüssigen Metalles in dieser Legirung. — Bei der Oxydation und Lösung von festem Kalium und Natrium in Wasser wurden folgende Wärme-Tönungen beobachtet: (K_2, O, Aq): 159.8 cal.; (Na_2, O, Aq): 154.2 cal. (Thomsen fand 164.56 cal. und 155.26 cal.). Schertel.

Oxydation von Lösungen von schwefliger Säure und schwefligsauren Salzen von J. A. Bachmann (*Americ. Chem. Journ.* 10, 40). Die Lösungen standen während der Dauer des Versuches in unverschlossenen Flaschen, welche nicht gefüllt waren, dem Tageslicht ausgesetzt. Die Sulfite von Kalium, Natrium und Ammonium wurden in gleicher Weise oxydirt; die Bisulfite wurden etwas langsamer oxydirt als die neutralen Salze. Schertel.

Versuche zur Darstellung von Stickstoffarsen von J. A. Bachmann (*Americ. Chem. Journ.* 10, 45). Eine Röhre wurde mit Cyansilber und arseniger Säure, beide durch einen Asbestpfropfen getrennt, bis nahe zur Temperatur, bei welcher arsenige Säure sich verflüchtigt, erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre war der Arsenik in eine lose zusammenhängende chokoladenbraune Masse verwandelt, welche weitaus zum grössten Theile aus Arsentrioxyd bestand, jedoch etwa 2 pCt. Stickstoff enthielt. Schertel.

Ueber die mineralbildende Kraft der Alkalisulfide; Darstellung des Cymophans von P. Hautefeuille und A. Perrey (*Compt. rend.* 106, 487—489). Durch schmelzendes Alkalisulfid kann man nach den innegehaltenen Bedingungen eine Krystallisation der Beryllerde, ihre Scheidung von der Thonerde oder ihre Verbindung mit letzterer (Bildung des Minerals Cymophan) bewerkstelligen. Cymophan (80 Th.) wird z. B. gewonnen, wenn man eine Mischung von 100 Th. Thonerde, 40 Th. Beryllerde, 650 Th. Kaliumsulfat und 150 Th. Kohle 4 Stunden lang auf Kupferschmelzhitze erhält, die Schmelze wäscht, mit warmer Schwefelsäure von Beryllerde und durch Glühen von Kohle befreit. Wendet man neben Alkalisulfid und Thonerde einen grossen Ueberschuss von Beryllerde an, so entsteht Cymophan und krystallisirte Beryllerde; wird dem Alkalisulfid Carbonat zugesetzt und die Temperatur niedrig gehalten, so vermindert sich die Menge des Cymophans und wächst die Menge der krystallisirten Beryllerde. Gabriel.

Wirkung der Säuren auf den Geschmack von Joseph Corin (*Bull. Acad. Royal de Belgique* [3] **14**, 616—657). Es wurde für die einzelnen Säuren der Verdünnungsgrad ermittelt, bei welchem sie durch den Geschmack von reinem Wasser nicht mehr unterschieden werden konnten. Das Hauptergebniss der Untersuchung, deren Methode und Cautelen im Detail hier nicht angeführt werden können, ist, dass das Molekül einer Säure um so intensiver sauer schmeckt, je kleiner das Radical ist, an welches der saure Wasserstoff gebunden ist, oder dass die Intensität des sauren Geschmackes des Moleküles irgend einer Säure abhängig ist von dem Verhältnisse des Gewichtes des darin enthaltenen sauren Wasserstoffes zum Gewichte des Moleküles.

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber die Einwirkung von Unterchlorigesäure auf Angelikasäure von P. Melikow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1887, [1], 524—530). Zur Aufklärung der Bedingungen, die die Bildung zweier isomerer Chlorisocrotonsäuren bei der Verbindung von Unterchlorigesäure mit der Isocrotonsäure bedingen (*diese Berichte* XVII, Ref. 420), untersuchte Verfasser die Einwirkung der Unterchlorigesäure auf die, der Isocrotonsäure am nächsten kommende, homologe Angelikasäure. Wird reine Angelikasäure vom Schmp. 45° mit einer wässrigen Lösung von Unterchlorigesäure bis zur völligen Sättigung behandelt und das hierbei entstehende Additionsproduct mittels Aether extrahirt, so erhält man zwei isomere Säuren, die, dank der verschiedenen Löslichkeit ihrer Zinksalze, leicht zu trennen sind. Man sättigt zu dem Zwecke, nach dem Verjagen des Aethers, den zurückbleibenden sauren Syrup mit Zinkcarbonat. Das in Wasser schwer lösliche, in feinen, sich zu langen Nadeln vereinigenden Prismen krystallisirende Zinksalz, $(C_5H_8ClO_3)_2Zn$, wird durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und darauf mittels Aether die freie Cloroxyvaleriansäure ausgezogen. Dieselbe krystallisirt in langen, feinen Prismen, schmilzt bei 75° und ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Wasser; sie erwies sich als identisch mit der β-Chlor-α-methyl-α-oxybuttersäure, $CH_3 . CHCl . C(OH)(CH_3)CO_2H$. Beim Einwirken von alkoholischer Aetzkalilösung gab sie das Kaliumsalz der Dimethylglycidsäure, $C_5H_7KO_3 + \frac{1}{2}H_2O$, das in dünnen

Schüppchen von Perlmutterglanz krystallisirte und aus dem durch Schwefelsäure die Dimethylglycidsäure, $C_5H_8O_3$, Schmp. 61—62°, ausgeschieden werden konnte.

Das in Wasser leicht lösliche Zinksalz, $(C_5H_8ClO_3)_2Zn$, das weder durch Alkohol noch Aether gefällt werden konnte, wurde als eine amorphe Masse erhalten, aus der Schwefelsäure eine in quadratischen Prismen krystallisirende Chloroxyvaleriansäure, $C_5H_9ClO_3$, vom Schmp. 105° ausschied. Diese in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Säure unterscheidet sich von der aus der Tiglinsäure entstehenden α-Chlor-α-methyl-β-oxybuttersäure (vom Schmp. 62°) sowohl ihren Eigenschaften, als auch denen ihrer Salze nach. Das Kaliumsalz, $C_5H_8ClKO_3$ z. B., bleibt beim Kochen in alkoholischer Lösung, selbst in Gegenwart eines Ueberschusses von Alkali, unverändert, während das α-Chlor-α-methyl-β-oxybuttersäurekalium unter diesen Bedingungen eine sofortige Zersetzung, unter Ausscheidung von Chlorkalium, erleidet. Das Silbersalz der letzteren Säure zersetzt sich in wässriger Lösung schon in der Kälte, das entsprechende Salz der Chloroxyvaleriansäure aus der Angelikasäure dagegen erst beim Erwärmen, indem Silberchlorid ausfällt. Die Darstellung einer genügend reinen Glycidsäure misslang und es konnte nur festgestellt werden, dass das Kaliumchloroxyvalerianat (aus der Angelikasäure) bei den Versuchen, daraus die entsprechende Glycidsäure zu gewinnen, eine flüssige, nicht krystallisirende Säure gab.

Jawein.

Isomerisation der disubstituirten Acetylene des Dimethylallens unter dem Einflusse von metallischem Natrium und Synthese der Acetylencarbonsäuren von A. Jaworski (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1887, [1], 553—566). Wird Methyläthylacetylen im zugeschmolzenen Rohre mit metallischem Natrium auf 100° erwärmt, indem von letzterem etwas weniger als ein Atom auf 1 Mol. des Kohlenwasserstoffes genommen wird, so ist nach 4—5 Stunden das Methyläthylacetylen (wenn 8 g angewandt waren) fast vollständig in ein Natriumderivat übergegangen und beim Oeffnen der Röhre zeigt sich kein Druck. Wird nun die erhaltene Natriumverbindung, nach dem Auswaschen mit Aether durch Wasser zersetzt, so erhält man das Propylacetylen, das die charakteristischen Kupfer und Silberverbindungen giebt und durch Erwärmen mit einer gesättigten Sublimatlösung in das Methylpropylketon übergeführt werden kann. Die Isomerisation des disubstituirten in das monosubstituirte Acetylen erfolgt im Moment der Einwirkung des Natriums auf den Kohlenwasserstoff, weil die Structur der Natriumverbindung durch die Formel $CH_3 . CH_2 . CH_2 . C \vdots CNa$ ausgedrückt werden muss, da dieselbe direct in die Propylacetylencarbonsäure übergeführt werden kann. Zur Gewinnung

der letzteren wurde die Natriumverbindung mit Aether übergossen und so lange der Einwirkung eines trocknen Kohlendioxydstromes, unter Anwendung eines Rückflusskühlers, ausgesetzt, [bis eine herausgenommene Probe des Pulvers sich in Wasser vollständig löste. Dies war erst am folgenden Tage der Fall, wo der Aether] verjagt und das entstandene Natriumsalz durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt wurde. Die ausgeschiedene Säure ging bei der Destillation unter einem Drucke von 20 mm bei 125° über und erstarrte in der Vorlage zu federförmigen Krystallen, die bei 27° schmolzen. Trotzdem dieselben in Wasser schwer löslich waren, zerflossen sie an der Luft; in Alkohol, Aether und Ligroïn lösten sie sich leicht. Beim Erwärmen zerfiel die Säure in Propylacetylen und Kohlendioxyd. Ausser dem Natriumsalz, $C_6H_7NaO_2$, wurden noch das Baryum-, Calcium- und Kupfersalz $[(C_6H_7O_2)_2Cu + 2H_2O]$ dargestellt. Beim Einwirken von Silbernitrat auf das Ammoniumsalz schied sich ein Niederschlag aus, der sich sofort in Kohlendioxyd und Valerylensilber zersetzte, letzteres gab mit Salzsäure Propylacetylen. Es lag also unstreitig die Propylacetylencarbonsäure, $CH_3 . CH_2 . CH_2 . C{:}C . CO_2H$ vor. Die Isomerisation des Methyläthylacetylens lässt sich nach Jaworsky durch die folgende Gleichung ausdrücken, unter der Annahme, dass der Wasserstoff, der durch das Natrium verdrängt wird, sofort reducirend einwirkt: $3\,C_2H_5 . C{:}C . CH_3 + 2\,Na = 2\,C_3H_7 . C{:}CNa + C_2H_5 . CH{:}CH . CH_3$. Dieselbe Isomerisation unter dem Einflusse von metallischem Natrium erleidet auch das Dimethylallen, das aus dem Trimethyläthylenbromid erhalten wird: $3\,(CH_3)_2 . C{:}C{:}CH_2 + 2\,Na = 2\,(CH_3)_2 . CH . C{:}CNa + C_5H_{10}$. Das hierbei entstehende Natriumderivat giebt bei der Zersetzung durch Wasser das Isopropylacetylen und beim Einwirken von Kohlendioxyd die Isopropylacetylencarbonsäure, $C_3H_7 . C{:}C . CO_2H$, die unter 20 mm Druck bei 106—107° übergeht und in der Vorlage zu bei 38° schmelzenden und bei 36° wieder entstehenden Krystallen erstarrt. Mit letzterem Resultate in Widerspruch steht eine Angabe von Lagermark und Eltekow (*diese Berichte* XII, 854), nach denen beim Einwirken von Natrium auf das Isopropylacetylen zwei verschiedene Natriumverbindungen entstehen sollen. Jaworsky behandelte daher das Isopropylacetylen noch einmal im Rohre mit metallischem Natrium und zersetzte dann das entstandene Natriumderivat durch Kohlendioxyd. Er erhielt hierbei wieder nur die Isopropylacetylencarbonsäure.

Auf das Methylpropylacetylen (das Hexoylen von Hecht, *diese Berichte* XI, 1050) wirkt metallisches Natrium selbst bei 100° nur sehr langsam ein, es wurde daher im Rohre bis auf 150—160° erwärmt. Das entstandene Natriumderivat gab beim Erhitzen mit Wasser das Butylacetylen und beim Einwirken von Kohlendioxyd

die Butylacetylencarbonsäure, $C_7H_{10}O_2$, die als eine bei —20° noch nicht erstarrende und unter einem Druck von etwa 20 mm bei 135° übergehende Flüssigkeit erhalten wurde. Diesen den beiden oben beschriebenen Fällen ganz analogen Isomerisationsvorgang drückt folgende Gleichung aus: $3\,C_3H_7 . C{:}C . CH_3 + 2\,Na = 2\,C_4H_9 . C{:}CNa + C_6H_{12}$. Beim Einwirken von metallischem Natrium isomerisiren sich also, die disubstituirten Acetylene zu den monosubstituirten, während beim Einwirken von alkoholischem Alkali auf die letzteren gerade der umgekehrte Fall ist, d. h. es entstehen hierbei die disubstituirten Acetylene (*diese Berichte* XX, Ref. 781). Jawein.

Ueber die Gesetzmässigkeit, nach der die Atomanlagerung bei den directen Additionsreactionen vor sich geht von J. Kablukow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1887, [1], 566—585). Die Gesetzmässigkeit, nach der sich die Elemente der Haloïdwasserstoffsäuren mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffen verbinden, ist bekanntlich zuerst von Markownikow in der Weise festgestellt worden, dass das Halogen sich immer an das am wenigsten hydrogenisirte Kohlenstoffatom anlagert. In derselben Ordnung erfolgt auch die Verbindung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit den Elementen der Schwefelsäure. Eine Erklärung dieser Gesetzmässigkeit ergiebt sich nun, nach Kablukow, aus den thermochemischen Daten, da, wie aus den von Thomsen und Luginin angeführten Zahlen zu ersehen, die Bildungswärme isomerer organischer Verbindungen verschieden ist. Die tertiären Alkohole und deren Haloïdhydrine entstehen unter grösserer Wärmeausscheidung, als die secundären und primären. Das Halogen lagert sich also an das am wenigsten hydrogenisirte Kohlenstoffatom an, weil hierbei mehr Wärme ausgeschieden wird, als wenn die Anlagerung an ein hydrogenisirtes Kohlenstoffatom vor sich gehen würde. Bei der Addition von unterchloriger Säure zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen müsste sich, nach den thermochemischen Daten, das Hydroxyl an das am wenigsten und das Chlor an das am meisten hydrogenisirte Kohlenstoffatom anlagern. Aus dem Propylen entstehen jedoch die beiden isomeren Propylenchlorhydrine gleichzeitig, weil der Unterschied in ihren Bildungswärmen relativ sehr gering ist. Ueberhaupt lässt sich für den Additionsverlauf der Unterchlorigesäure zu ungesättigten Verbindungen noch keine Gesetzmässigkeit nachweisen. Für die Anlagerung der Elemente der Haloïdwasserstoffsäuren an die organischen Oxyde dagegen gilt dasselbe Gesetz, wie das oben für die ungesättigten Kohlenwasserstoffe angeführte. Jawein.

Ueber die Darstellung von bromirten, gesättigten, einbasischen Säuren von N. Zelinsky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1887, [1], 585—587). An Stelle der zur Darstellung grösserer

Mengen untauglichen Methode von Friedel und Machonka (*Ann. Chem.* 120, 286) gewinnt Verfasser den α-Brompropionsäureester auf folgende Weise, die auf der grösseren Reactionsfähigkeit der Säureanhydride im Verhältniss zu der Säure selbst beruht: Zu einem in geräumigem Kolben mit Rückflusskühler befindlichen Gemisch von Propionsäure und rothem Phosphor (1 At. auf 4 Mol. Säure) wird allmählich Brom (5 At.) zugegossen, wobei die Säure fast quantitativ in das Bromanhydrid übergeht, das darauf auf 50—60° erwärmt und wieder mit tropfenweise zuzusetzendem Brom (2 At.) zusammengebracht wird. Nun wird noch so lange auf 70—80° erwärmt, bis die Bromdämpfe verschwinden und dann durch Wasser oder Alkohol zersetzt, je nachdem man die bromirte Säure oder deren Ester erhalten will. In letzterem Falle wird der Ester durch Wasser gefällt, gewaschen und destillirt. Aus 500 g Propionsäure erhielt Zelinsky etwa 1100 g α-Brompropionsäureester, also fast die theoretische Ausbeute. Die beim Bromiren des Bromanhydrids sich ausscheidende Bromwasserstoffsäure kann utilisirt werden, da sie fast ganz rein ist. Analog der Propionsäure werden wohl auch die höheren homologen Fettsäuren behandelt werden können. Jawein.

Ueber die Oxytetrin- und Hydroxytetrinsäure (Vorläufige Mittheilung) von A. Gorbow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1887, [1], 605—615). Nachdem durch W. Pawlow (*diese Berichte* XVI, 1870) festgesetzt worden war, dass die Zusammensetzung der Tetrinsäure und deren Homologen durch die allgemeine Formel $C_nH_{2n-4}O_3$ ausgedrückt werden muss, lag für die zuerst von Beilstein (in seinem Handbuch, 2. Aufl., I., 561) ausgesprochene Voraussetzung, dass die Oxytetrinsäuren der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-4}O_4$ entsprechen werden, sehr viel Wahrscheinlichkeit vor. Diese Voraussetzung findet, wie Gorbow ausführlich auseinandersetzt, bereits eine genügende Rechtfertigung in den analytischen Daten von Demarçay selbst, der bekanntlich zuerst beim Behandeln von dibromalkylsubstituirten Acetessigsäureäthylestern mit alkoholischem Kali eine neue Reihe von eigenartigen Säuren erhielt, deren erstem Gliede er die Formel $(C_4H_4O_3)_3H_2O$ und die Bezeichnung Oxytetrinsäure gab. Nach der Kritik von Gorbow sprechen nun die Demarçay'schen Daten durchaus nicht für die letztere Annahme; dieselben können aber auch nicht in genügende Uebereinstimmung mit den Formeln der zweibasischen Säure $C_nH_{2n-4}O_4$ gebracht werden. Vergleicht man dagegen die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Oxytetrinsäure und deren Derivate mit denen der Mesakonsäure, so erweisen sich dieselben für beide Säuren als identisch. Eine ziemlich nahe Uebereinstimmung zeigen auch die Eigenschaften der Salze der beiden Säuren. Endlich besitzen auch die Ester und Amide ganz dieselben

Eigenschaften. Gorbow behauptet daher die Identität der Oxytetrinsäure von Demarçay mit der Mesakonsäure, $C_3H_4(CO_2H)_2$. Was die der Oxytetrinsäure homologen, gleichfalls von Demarçay dargestellten Säuren anbetrifft, so ist die Oxypentinsäure zweifelsohne nur eine der Hydromukonsäure isomere Verbindung, ebenso wie die Oxyhexinsäure als eine zweibasische, ein normales Propylradical enthaltende Säure mit der Terebinsäure isomer sein muss. Von der angeführten Identität ausgehend behauptet sodann Gorbow, dass die aus der Oxytetrinsäure entstehende Hydroxyltetrinsäure mit der Pyroweinsäure (Methylbernsteinsäure) identisch ist, und in der That stimmen alle Eigenschaften dieser letzteren Säure und ihrer Homologen, der Aethyl-, Propyl- und Isopropylbernsteinsäuren, vollständig mit den Eigenschaften der Hydroxyltetrinsäure und der ihr homologen Säuren überein, was aus den Zusammenstellungen von Gorbow leicht zu ersehen ist. Die Hydroxypentinsäure ist mit der Aethylbernsteinsäure, die Hydroxyhexinsäure mit der Propylbernsteinsäure und die Hydroxyisohexinsäure mit der Isopropylbernsteinsäure (Pimelinsäure) identisch. Jawein.

Ueber die Einwirkung von Allyljodid und Zink auf den Malonsäureäthylester von W. Matwejew (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1887, [1], 643—646). Ganz analog der Darstellung des Diäthylmalonsäureäthylesters (*diese Berichte* XXI, Ref. 57) entsteht aus Allyljodid, Zink und Malonsäureester der Diallylmalonsäureäthylester als eine farblose, bewegliche Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 240° und dem spec. Gew. 0.99328 bei 20°. Beim Verseifen derselben wurde die Diallylmalonsäure erhalten. Jawein.

Zur Geschichte der durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entstehenden Dioxystearinsäure von N. Spiridonow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1888, [1], 646—654). Löslichkeits-Bestimmungen der Dioxystearinsäure ergaben folgendes: 100 Th. einer bei 19° gesättigten Lösung in 99½ procentigem Alkohol enthalten 0.59 Th. der Säure und, wenn Aether zur Lösung benutzt, bei 18° 0.19 Th. Der Dioxystearinsäureäthylester, erhalten durch Einwirken von trocknem Chlorwasserstoff auf die alkoholische Lösung der Säure, zeigt einen Gehalt von 4.58 Th. bei 16° und 4.72 Th. bei 18° in 100 Th. einer Lösung in 99½ procentigem Alkohol und 1.72 und 1.78 Th. bei 18° in 100 Th. einer Lösung in Aether. Die Löslichkeitszahlen für den Dioxystearinsäuremethylester, der bei 105 bis 106.5° schmilzt und bei 104° erstarrt, sind unter denselben Bedingungen bei 18.5° 3.34 Th. in Alkohol und bei 19° 1.03 Th. in Aether. Das Acetylderivat der Dioxystearinsäure, $C_{18}H_{34}(C_2H_3O)_2O_4$, bildet sich beim Erwärmen der Säure mit Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren auf 150° etwa 10 Stunden hindurch. Beim

Erwärmen im Kolben geht nur ein Theil der Dioxystearinsäure in das Acetylderivat über, das einen farblosen, in Alkohol und Aether löslichen Syrup bildet. Zur Bestimmung der Acetylgruppen wurde die alkoholische Lösung des Syrups mit Barytlösung 6 Stunden lang erwärmt, die Flüssigkeit von dem entstandenen dioxystearinsauren Baryum-Niederschlag abfiltrirt und nach dem Behandeln mit Kohlendioxyd durch Schwefelsäure gefällt. Die Säure aus dem Niederschlage wurde durch Salzsäure ausgeschieden und auf gewogenem Filter bestimmt. Zur Oxydation wurden 30g der Dioxystearinsäure in eine Lösung von 12g Aetzkali in 500g Wasser gebracht und allmählich mit in 1000g Wasser gelösten 30g Kaliumpermanganat versetzt. Am folgenden Tage wurde bis zum Sieden erwärmt und zum Filtrat von Manganhyperoxyd verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, wobei sich ein flockiger Niederschlag ausschied, der nach dem Extrahiren mit Aether 10 g unveränderter Dioxystearinsäure zurückliess. Die in den Aether übergegangenen Säuren wurden mit den sauren Oxydationsproducten vereinigt, die aus dem Destillat des vom flockigen Niederschlage Abfiltrirten ausgeschieden waren. Das Destillat wurde zu dem Zwecke erst mit Soda neutralisirt und dann durch Schwefelsäure zersetzt. Das hierbei erhaltene saure Product konnte durch Abkühlen in einen festen und einen flüssigen Theil zerlegt werden. Der letztere erwies sich als Caprylsäure. Der feste Theil wurde gepulvert und mit Aether behandelt, wobei Azelaïnsäure in Lösung ging und Korksäure zurückblieb.

Jawein.

Ueber die Oxydation der Aethylen-Kohlenwasserstoffe und Alkohole von G. Wagner [Vorläuf. Mitth.] (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1888, [1], 72—77). Bei der Oxydation der Aethylene und ungesättigten Alkohole mittels Kaliumpermanganat findet nicht, wie allgemein angenommen wird, ein Zerfallen an der Stelle der doppelten Bindung statt, sondern es entstehen als Hauptoxydationsproducte aus den Kohlenwasserstoffen direct Glycole und aus den Alkoholen Glycerine. Die Ausführung geschieht in der Weise, dass eine schwache bis 5Ct. Permanganat-Lösung zu dem in Wasser suspendirten oder gelösten Aethylen oder Alkohol, unter beständigem Schütteln, zugegossen wird, worauf dann mit Wasserdämpfen destillirt und vom Hyperoxyd abfiltrirt wird. Das Filtrat wird nun, wenn ein Kohlenwasserstoff oxydirt worden war, mit Pottasche und Kohlendioxyd gesättigt und die entstandenen Glykole mit Aether extrahirt. Lag ein Alkohol vor, so wird das Filtrat erst auf 200 bis 300 cc eingeengt, dann mit Kohlendioxyd gesättigt, bis zur Syrupconsistenz eingedampft, in den Exsiccator gebracht und mit Aether extrahirt, nach dessen Verjagen die Glycerine zurückbleiben. Die Ausbeute an Glycolen erreicht 50 pCt. der theoretischen Menge. Oxydirt sind bis jetzt die folgenden Kohlenwasserstoffe: Aethylen,

Isopropyläthylen, Isobutylen, das symmetrische Dimethyläthylen und Trimethyläthylen. Bei der Oxydation des letzteren wurde, ausser dem Trimethyläthylenglycol, auch noch das unsymmetrische Methyläthyläthylenglykol erhalten, was auf das Vorhandensein einer Beimengung von Methyläthyläthylen in dem angewandten Trimethyläthylen hinweist. Zwei verschiedene Butylenglykole wurden auch bei der Oxydation des Butylens aus dem Jodide des Methyläthylcarbinols erhalten. Glycerine erhielt Wagner bei der Oxydation der folgenden ungesättigten Alkohole: Allylalkohol, Aethylvinylcarbinol, Allylisobutylcarbinol, Allyldimethylcarbinol und Allylmethylcarbinol. Die Ausbeute an Glycerin aus dem zuletzt genannten Alkohole betrug 82 pCt. der theoretischen Menge. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Jawein.

Trimethyläthylenglycol aus Methylisopropenylcarbinol von J. Kondakow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1888, [1], 32—35). Unter dem Einfluss einer $^1/_2$ pCt. Salzsäurelösung addirt das Methylisopropenylcarbinol ein Molekül Wasser und bildet Trimethyläthylenglycol. Wird nämlich die saure, Methylisopropenylcarbinol enthaltende Lösung, die beim allmählichen Auflösen von 15 g der Chlorproducte aus dem Trimethyläthylen in 1000 cc Wasser erhalten wird (*diese Berichte* XVIII, 660 Ref.), bei Zimmertemperatur 10 Monate lang stehen gelassen, so schwimmt beim Sättigen dieser Lösung mit Pottasche eine ölige Schicht auf. Beim Destilliren derselben geht mit den Wasserdämpfen ein Theil über (der hauptsächlich aus dem tertiären Amylalkohol besteht), während ein anderer zurückbleibt und mit Aether aufgenommen werden kann. Auf diese Weise erhält man nach dem Verjagen des Aethers das Trimethyläthylenglycol.

Jawein.

Ueber einige gechlorte Derivate des Essigäthers von Maurice Delacre (*Bull. soc. chim.* 48, 706—716). Diese Publication fasst die Ergebnisse älterer Arbeiten und der synthetischen Versuche des Verfassers zusammen. Nur über die letzteren wird hier berichtet werden. I. Aether des Glycolmonochlorhydrins. Monochloräthylbichloracetat $CHCl_2O_2C_2H_4Cl$ wurde gewonnen durch allmähliche Mischung von gleichen Molekülen Glycolmonochlorhydrin und Bichloracetylchlorid. Das Product siedet ohne Zersetzung bei 209—212° unter 767 mm Druck und besitzt bei 15° das spec. Gew. 1.200. — Monochloräthyltrichloracetat nach demselben Verfahren wie die vorher beschriebene Verbindung dargestellt, siedet unter 766 mm Druck unzersetzt bei 217°; spec. Gewicht = 1.251 bei 15°. II. Aether des Dichloräthylalkohols; Monochloracetat; durch Einwirkung von Monochloracetylchlorid auf Dichloräthylalkohol erhalten, siedet bei 215° (corr.) unter 760 mm Druck und besitzt bei 15°

das spec. Gew. = 1.216. Dichloracetat $C_2HCl_2O_2 . C_2H_3Cl_2$ nach dem oben erwähnten Verfahren gewonnen, siedet unter 756 mm Druck bei 223°; spec. Gew. = 1.25 bei 15°. Trichloracetat $C_2Cl_3O_2 . C_2H_3Cl_2$ siedet bei 230° unter 760 mm Druck. Erstarrt nicht in einer Mischung von Glaubersalz und Salzsäure. III. Aether des Trichloräthylalkohols. Trichloräthylacetat. Die Mischung von Acetylchlorid und Dichloräthylalkohol wurde zwei Tage ganz gelinde erwärmt und darauf direct destillirt. Man erhielt einen bei 170° (corr.) unter 747 mm Druck siedenden Aether von starkem Pfeffermünzgeruch und dem spec. Gew. 1.187 bei 15°. — Trichloräthylmonochloracetat siedet unter 767 mm Druck bei 220° (corr.); spec. Gew. 1.25. Trichloräthyldichloracetat: Sdp. 230—231° unter 767 mm Druck; spec. Gew. 1.267. Trichloräthyltrichloracetat: Sdp. 236 unter 767 mm Druck; dabei entwickelt sich eine geringe Menge Salzsäure. Das Destillat erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur zu schönen, schwach riechenden Krystallen, welche bei 24—26° schmelzen und auch bei längerem Aufbewahren sich verflüssigen. Die Aethyläther der Chloressigsäuren zeigen die aus folgender Tabelle ersichtlichen Siedepunktsregelmässigkeiten.

	Aethyläther	Monochlor-äthyläther	Dichlor-äthyläther	Trichlor-äthyläther
Acetate	74°	145°	166—168°	170°
Monochloracetate. . .	144—146°	197—198°	215°	220°
Dichloracetate	156°	209—212°	223°	230—231°
Trichloracetate	167°	217°	230°	236°

Aether, welche durch Einwirkung der Acetylchloride auf die Aldehyde erhalten werden. Durch Vermischen von Aldehyd mit Acetylchlorid und den Chloriden der gechlorten Essigsäuren erhält man nur schwarze harzige Reactionsproducte. Auch bei der Einwirkung von Chloracetyl auf concentrirte Lösungen des Monochloraldehydes konnte keine bestimmte Verbindung gewonnen werden. Die Reaction zwischen Chloracetyl und dem wasserfreien Dichloraldehyd verläuft quantitativ nach der Gleichung $CH_3 . COCl + CHCl_2 . COH = CH_3CO . O . CHCl . CHCl_2$. Das Reactionsproduct siedet bei 185° und entwickelt Salzsäure während der Aufbewahrung. Liess man 2 Mol. Acetylchlorid auf 1 Mol. Bichloraldehydhydrat einwirken, so gelang es nur einmal Krystalle des Biacetates $(CH_3CO_2)_2 . CHCHCl_2$ — Sdp. 220—222° — zu erhalten. Wird Monochloracetylchlorid und Bichloraldehyd in geschlossenen Röhren auf 150° erhitzt, so entsteht der Aether $C_2HCl_2O_2 . CHCl . CH_2Cl$, eine bei 226—228° unter 756 mm

Druck siedende Flüssigkeit. — Das Additionsproduct von Chloracetyl und wasserfreiem Chloral hat nach den Bestimmungen des Verfassers den Siedepunkt 193°, während V. Meyer 185° angegeben hat.

Schertel.

***p*-Amido-*o*-Sulfobenzoësäure** von W. A. Hedrick (*Americ. Chem. Journ.* 9, 410—418). Die Darstellung dieser Säure aus der entsprechenden Nitroverbindung ist bereits von Hart (*Journ. pr. Chem.* [2] 5, 244) ausgeführt worden. Durch Oxydation des *p*-nitro-*o*-toluolschwefelsauren Kaliums mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und Reduction der so gewonnenen Nitrosulfobenzoësäure wurden etwa 50 pCt. des ursprünglich angewandten Nitrotoluols als Amidosulfobenzoësäure erhalten. Wird die Säure mit Baryumcarbonat gekocht, so bildet sich anfänglich ein lösliches, darauf ein unlösliches Salz. Das erstere scheidet sich aus der heiss filtrirten Lösung in kleinen säulenförmigen Krystallen aus. Nach dem Ergebnisse der Baryumbestimmung ertheilt Verfasser dem Salze die Formel $(C_6H_3 . NH_2\left\{\begin{matrix}SO_3\\CO_2H\end{matrix}\right\})Ba + 5H_2O$. Das neutrale Silbersalz ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver. Wird das Silbersalz im geschlossenen Gefässe bei der Temperatur des kochenden Wassers mit Methyljodid behandelt und das dunkle Reactionsproduct mit Kalkspath und Wasser zum Sieden erhitzt, so erhält man kleine Krystalle des methylamidosulfobenzoësauren Calciums $C_6H_3 . N(CH_3)_2 . \left\{\begin{matrix}CO_2\\SO_3\end{matrix}\right. . Ca$. Wird das oben angeführte saure Baryumsalz in Wasser suspendirt und die Dämpfe von rauchender Salpetersäure eingeleitet, so entsteht die Diazoverbindung als weisse krystallinische Masse. Durch Kochen mit Wasser wird dieselbe in Hydroxysulfobenzoësäure verwandelt, welche beim Eindampfen über Schwefelsäure zerfliessliche unreine Krystalle liefert. Die Baryumsalze $(C_6H_3 . OH . CO_2H . SO_3)_2Ba$ und $(C_6H_3 . O . CO_2 . SO_3)_2Ba_3$ wurden dargestellt. Dieselben treten nicht in Krystallen auf. Dagegen bildet das Calciumsalz $C_6H_3 . HO . \begin{matrix}CO_2\\SO_3\end{matrix}>Ca$ trikline messbare Krystalle. — Die Hydrazinverbindung bildet kleine weisse Nadeln.

Schertel.

Capryliden aus Caprylen; Isomerie desselben mit dem Capryliden aus Caprylaldehyd von A. Béhal (*Bull. soc. chim.* 48, 704—706). Das von Limpricht und Rubien (*Zeitschr. für Chemie* N. F. 2, 500 und 3, 402) aus Caprylalkohol dargestellte Capryliden verbindet sich weder mit Kupferchlorür noch mit Silbernitrat in ammoniakalischen Lösungen; es liefert in kurzer Zeit eine Verbindung mit Quecksilberchlorid in wässriger Lösung. Dasselbe wurde in der früher beschriebenen Weise (*diese Berichte* XX, Ref. 467) mittels Schwefelsäure in ein Hydrat verwandelt. Es wurde ein Aceton er-

halten, das zwischen 158—174°, in der Hauptmenge wie es schien, zwischen 167—168° destillirte, und theilweise sich mit Natriumbisulfit verband, entsprechend einem Methylhexylaceton. Aus der Bildung dieses letzteren geht hervor, dass das Capryliden von Limpricht und Rubien ein substituirtes Acetylen ist, denn es verbindet sich nicht mit ammoniakalischen Lösungen von Kupferchlorür und Silberoxyd, und dass es Methylamylacetylen $C_5H_{11} - C \equiv C - CH_3$ ist, isomer mit dem aus Caprylaldehyd erhaltenen $C_5H_{11} - CH_2 - C \equiv CH$.

Schertel.

Ueber einige Derivate der Zuckersäure und der Schleimsäure von Maquenne (*Bull. soc. chim.* 48, 719—723). Bringt man Schleimsäure mit dem doppelten Gewicht Acetylchlorid in Gegenwart eines Stückchens geschmolzenen Chlorzinks zum Sieden, so erhält man Tetraacetylschleimsäure, $C_4H_4(C_2H_3O)_4(CO_2H)_2 + 2H_2O$, welche aus der Mischung durch Wasser gefällt und aus Alkohol krystallisirt wird. Sie bildet schöne weisse, verwitternde Nadeln, welche bei 266° (corr.) schmelzen und in Wasser wenig löslich sind. Durch Alkalien wird sie sofort in essigsaure und schleimsaure Salze verwandelt. — Wird Zuckersäure derselben Reaction unterworfen, so entsteht das Lacton der Diacetylzuckersäure:

$$\begin{array}{l} C_2H_3O_2 - CH - CH - CO_2 \\ \qquad\qquad\ \ | \qquad\ \ | \qquad\ \ | \\ \qquad\qquad CO - CH - CH - C_2H_3O_2 \end{array}$$

, welches weisse Schüppchen bildet, die bei 188° (corr.) schmelzen, und bei dieser Temperatur bereits merklich flüchtig sind. Dieser Körper scheint mit Baltzer's Anhydrid der Diacetylzuckersäure (*Ann. Chem. Pharm.* 149, 241) identisch zu sein. — Die Vereinigung von Phenylhydrazin und Schleimsäure, welche nach Bülow (*diese Berichte* XIX, Ref. 832) bei 140° sich vollzieht, kann bereits bei 100° bewirkt werden, wenn man die Schleimsäure oder Zuckersäure mit dem Chlorhydrat des Phenylhydrazins und Natriumacetat behandelt. Das Diphenylhydrazid der Zuckersäure ist ein gelblich weisser, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslicher Körper, welcher gegen 210° unter Zersetzung schmilzt. Er löst sich in alkoholischem Kali und scheidet sich beim Abkühlen daraus ab, ohne Alkali zurückzuhalten. Mit Eisenchlorür und Schwefelsäure giebt er die für die Phenylhydrazide charakteristische rothe Färbung. In allen Eigenschaften stimmt er mit dem von Kiliani dargestellten Diphenylhydrazid der Metazuckersäure (*diese Berichte* XX, 2713) überein.

Schertel.

Vorkommen eines Glycols unter den Gährungsproducten des Zuckers von Henninger und Sanson (*Compt. rend.* 106, 208—210). Bei der Vergährung von Zucker (10 kg) mittels Bierhefe wurde Isobutylenglycol $C_4H_{10}O_2$ (30.8 g) beobachtet.

Gabriel.

Cyanacetessigsaures Methyl von Alb. Haller und Alf. Held (*Compt. rend.* **106**, 210—213). Eine Lösung von 23 g Natrium in ca. 250 g Methylalkohol wird mit 116 g Acetessigmethylester versetzt und mit Chlorcyan gesättigt. Den entstandenen weissen Brei löst man in Wasser und fügt Schwefelsäure hinzu, worauf die Flüssigkeit nach einiger Zeit zu einem aus Cyanacetessigsäuremethylester $CH_3 . CO . CH(CN) . CO_2CH_3$ bestehenden Krystallbrei erstarrt. Der Ester löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser, schmilzt bei 46.5°, erstarrt bei 43°, bildet ein krystallisches Calcium- und Natriumsalz $(C_6H_6NO_3)_2Ca + 6H_2O$ resp. $C_6H_6NaNO_3$ und kann auch bereitet werden, indem man eine Lösung von cyanessigsaurem Methyl und Natriummethylalkoholat in absolutem Methylalkohol mit einer ätherischen Lösung von Acetylchlorid behandelt (vergl. auch *diese Berichte* XX, Ref. 563). — Als die Verfasser bei den vorangehenden Versuchen statt Natriummethylalkoholates Natriumäthylalkoholat anwandten, erhielten sie eine durch Destillation nicht trennbare Mischung von cyanacetessigsaurem Methyl- und Aethylester (vergl. Purdie *diese Berichte* XX, 1555 und Peters ebend. 3318).

Gabriel.

Ueber Cinchonigin von E. Jungfleisch und E. Léger (*Compt. rend.* **106**, 357—360). Cinchonigin, $C_{19}H_{22}N_2O$, (vergl. auch *diese Berichte* XXI, Ref. 89) schmilzt bei 128° (corr.), ist flüchtig und lässt sich unter vermindertem Druck destilliren. Es löst sich wenig in Wasser, aber diese Lösung bläut Lakmus. Die Base liefert basische und neutrale Salze, welche grösstentheils krystallinisch, in Wasser löslich und beständig sind: $C_{19}H_{22}N_2O . HCl + H_2O$, Nadeln vom Schmp. 213° (corr.); $C_{19}H_{22}N_2O . H_2PtCl_6 + H_2O$, $C_{19}H_{22}N_2O . HBr + H_2O$, $C_{19}H_{22}N_2O . HJ + H_2O$, $C_{19}H_{22}N_2O . 2HJ + H_2O$, $C_{19}H_{22}N_2O . C_4H_6O_6 + 3^1/_2H_2O$ (Tartrat), $(C_{19}H_{22}N_2O .)_2C_2H_2O_4$ ev. $+ 10H_2O$. Cinchoniginjodmethylat, $C_{19}H_{22}N_2O . CH_3J$, farblose Nadeln, schmilzt gegen 253° unter Zersetzung, löst sich wenig in Wasser und kaltem Alkohol, sehr leicht in Chloroform, Aceton, Amylalkohol, nicht in Aether und Benzol. $C_{19}H_{22}N_2O . C_2H_5J$ krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in gelben Prismen und schmilzt wasserfrei gegen 232° unter geringem Zerfall und ist löslicher in Alkohol und Wasser als die Methylverbindung. $C_{19}H_{22}N_2O . C_2H_5Br + H_2O$ ist sehr wasserlöslich und schmilzt wasserfrei unter Zerfall bei 217° (corr.).

Gabriel.

Ueber Basen aus geistig vergohrenen Flüssigkeiten von Ed. Charles Morin (*Compt. rend.* **106**, 360—363). Verfasser hat aus gewaschenen, sowie ungewaschenen Fuselölen, welche von vergohrenen Melassen stammten, ein Basengemisch (Sdp. 155—220°) isolirt und daraus eine bei 171—172° unter 754 mm Druck siedende Base

$C_7 H_{10} N_2$ abgeschieden, welche sich sehr leicht in Wasser, Alkohol, Aether etc. löst, im Geruche nur entfernt an Pyridinbasen erinnert, die Dichte 0.9826 bei 12° besitzt und mit Quecksilberchlorür, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure und (in angesäuerter Lösung) Jodkaliumquecksilber Fällungen giebt. Sie ist nach Robert Wurtz (ebend. p. 363—364) ein mässiges Gift. — Tanret (ebend. p. 418—419) constatirt, dass die Base mit dem β-Glycosin, welches er aus Ammoniak resp. Ammoniaksalzen und Glucose dargestellt hat (*diese Berichte* XVIII, Ref. 500), übereinstimmt. Gabriel.

Die antiseptischen Wirkungen des α-Naphtols hat J. Maximovitsch (*Compt. rend.* 106, 366—368) an verschiedenen Mikroben geprüft. Es ist weniger giftig als β-Naphtol: die tödtliche Dosis beträgt per os 9 g, subcutan 3.5—4 g pro 1 k Körpergewicht. Gabriel.

Die flüchtigen Säuren des Wollschweisses von A. Buisine (*Bull. soc. chim.* XLVIII, 639—642. Siehe auch *diese Berichte* XX, Ref. 709). Die beim Waschen der Wolle erhaltenen Wässer erleiden eine Gährung, durch welche sich aus dem Wollschweisse flüchtige Fettsäuren abspalten. Die Wässer sind an solchen Säuren am reichsten, wenn die Gährung acht bis zehn Tage gedauert hat. Man dampft die vergohrene Lösung zur Trockne, erschöpft den Rückstand mit Alkohol, welcher die Alkalisalze der flüchtigen Fettsäuren löst, destillirt den Alkohol ab, löst den Rückstand in Wasser und destillirt die Fettsäuren, nachdem die Lösung mit überschüssiger Phosphorsäure angesäuert worden ist, im Dampfstrome. Ein solches Säuregemisch bestand aus:

Ameisensäure	Spuren
Essigsäure	60 pCt.
Propionsäure	25 »
Buttersäure	5 »
Valeriansäure	4 »
Capronsäure	3 »
Caprinsäure	Spuren
Benzoësäure	3 »
Phenol	Spuren
	100

Zur Trennung und Bestimmung dieser Säuren wurde die wässrige Lösung derselben mit Natriumcarbonat gesättigt und die Natronsalze, nachdem sie sorgfältig getrocknet worden, mit einer Mischung von Alkohol und Schwefelsäure destillirt. Das Gemenge der rohen Aether

wurde nach dem Waschen und Trocknen durch fractionirte Destillationen geschieden. Der Nachweis des Phenols geschah durch Zusatz von wenig überschüssigem Bromwasser zum rohen Destillate der Säuren, wodurch die Lösung milchig wurde und unter Ausscheidung von Tribromphenol sich wieder klärte. Schertel.

Physiologische Chemie.

Ueber die Anwesenheit flüchtiger Basen im Blut und in der ausgeathmeten Luft von Robert Wurtz (*Compt. rend.* 106, 213—214). Die zu untersuchenden Gase wurden durch 1procentige Oxalsäurelösung geleitet, darnach die Lösung mit Calciumcarbonat abgesättigt und schliesslich durch Zusatz einiger Tropfen Kalkwasser der Rest der Oxalsäure niedergeschlagen. Das Filtrat gab nach dem Neutralisiren mit verdünnter Salzsäure und Eindampfen im Vacuum ein Gemisch von Chlorhydraten, aus welchem isolirt wurden: 1) Salmiak (Hauptmenge); 2) das Chlorhydrat einer Base, welche mit Bouchardat's Reagens und Jodkaliumquecksilber Fällung giebt, ein lösliches Chlorplatinat und Chloraurat liefert und deren Chlorhydrat in wässriger Lösung bei 100° einen eigenthümlichen, aromatischen Geruch verbreitet. Gabriel.

Einfluss der Nahrung der Menschen auf die Aufnahme und Abgabe von Kohlenstoff. Einfluss der verschiedenen Nahrungen auf den Gaswechsel bei der Athmung von M. Hanriot und Ch. Richet (*Compt. rend.* 106, 419—422; 496—498). Der Luftverbrauch (das geathmete Luftquantum) wächst in Folge des Essens und zwar fast ausschliesslich dann, wenn die Nahrung aus Kohlehydraten besteht. Durch stickstoffhaltige Nahrungsmittel und Fette wird der Gaswechsel (Aufnahme von Sauerstoff und Abscheidung von Kohlensäure) bei der Athmung sehr wenig verändert, durch stärkehaltige Nahrungsmittel wird der Verbrauch an Luft und die Aufnahme von Sauerstoff, besonders aber die Bildung von Kohlensäure gesteigert. Der Procentgehalt an verbrauchtem Sauerstoff (3.4—4.7) und entstandener Kohlensäure (2.7—4.2) in der ausgeathmeten Luft wechseln wenig, wenn die Muskeln ruhen. Ein erwachsener Mensch braucht nüchtern circa 8 L Luft pro Kilogramm und Stunde, liefert dabei 0.5 g Kohlensäure und verbraucht 0.45 g Sauerstoff; während der Verdauung erhöhen sich die Werthe auf 9 L, resp. 0.6 g resp. 0.5 g. Gabriel.

Die Bedeutung der Nase und der ersten Athmungswege für die Respiration von Richard Kayser (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 41, 127—147). Kayser hat mit Unterstützung von Gscheidlen und Seyda Versuche über die Erwärmung der eingeathmeten Luft und ihre Sättigung mit Wasserdampf angestellt. Herter.

Ueber eine eigenthümliche Modification des Urobilin von E. Salkowski (*Arch. f. pathol. Anat.* 109, 361—363). Das Urobilin ist ein sehr leicht zersetzbarer Körper, es geht allmählich spontan, schnell beim Erhitzen in eine Modification über, welche zwar noch gefärbt ist, aber keinen Absorptionsstreifen zeigt, mit Chlorzink und Ammoniak nicht fluorescirt und aus der sauren alkoholischen Lösung sich durch Chloroform nicht ausschütteln lässt. Verfasser vermuthet, dass diese Modification auch präformirt im Harn vorkommt. Herter.

Zur Kenntniss pathologischen Speichels von E. Salkowski (*Arch. f. pathol. Anat.* 109, 358—361). Salkowski sammelte bei Angina tonsillaris catarrh. mit geringem Fieber während 24 Stunden 395 ccm menschlichen Mundspeichels vom spec. Gewicht 1003. Entsprechend dem Gehalt an Mucin, welches durch 5 Vol. Alkohol absolut ausgefällt wurde, gab der Speichel die Biuretreaction. Angaben darüber, dass diese Reaction dem Mucin zukommt, scheinen bisher zu fehlen. In dem Alkoholextract fand sich Ammoniumchlorid. Die diastatische Wirkung dieses Speichels war sehr kräftig[1]). 20 g Amylum, mit 250 ccm Wasser verkleistert, wurden durch 100 ccm Speichel fast momentan verflüssigt; nach 18stündiger Digestion bei 38° war Erythrodextrin durch Jod nachweisbar, das Rotationsvermögen entsprach 157.5 pCt. Glycose. 10 g Amylum mit 100 ccm Wasser verkleistert, wurden durch 5 ccm Speichel bei 40° binnen 30 Secunden verflüssigt; das Gemisch enthielt lösliche Stärke (blauviolette Jodreaction) und drehte entsprechend 220 pCt.[2]). In diesen beiden Versuchen wurden reducirende Stoffe gebildet, nicht in dem dritten, wo 10 g Amylum mit 150 ccm Wasser verkleistert, mit 1 ccm Speichel 90 Secunden bei 40° behandelt wurden; nach 60 Secunden war die Verflüssigung vollendet, Jod gab aber noch rein blaue Färbung. Nach Verfasser ist die Rolle des Speichels bei der Verdauung nicht unbedeutend. Herter.

[1]) In Uebereinstimmung mit früheren Beobachtungen des Verfassers bei Angina tonsillaris, sowie bei Mercurialsalivation.

[2]) Als 5 ccm normalen Speichels, mit 150 ccm Kleister aus 10 g Amylum 1 Minute bei 40° digerirt wurden, reducirte die filtrirte Flüssigkeit Kupferoxyd, gab blauviolette Jodreaction und drehte entsprechend 245 pCt.; der normale Speichel hatte also eher etwas schwächer gewirkt als der pathologische.

Der Stoffwechsel von fünf Kindern im Alter von 7—17 Jahren von W. Camerer (*Zeitschr. f. Biologie* **24**, 141—163). Camerer hat die Untersuchungen an seinen Kindern (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 509) mit Unterstützung von Hüfner fortgeführt. An dem Knaben (III) wurden von December 1884 bis Februar 1886 vier 4tägige und je eine 2 resp. 6tägige Versuchsreihe vorgenommen, an den übrigen Kindern (Mädchen) je sechs 4tägige Versuchsreihen. I und II hatten die Periode stärkeren Wachsthums vollendet; da Kind V zeitweise krank war, so sind die für dasselbe erhaltenen Werthe nicht ganz normal. Die Kost wurde diesmal eingehender analysirt; die Untersuchungsmethoden sind früher beschrieben; über die Stickstoffbestimmung, besonders in den Faeces, vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 587. Im folgenden sind die Hauptresultate (Mittelwerthe) Camerer's zusammengestellt:

Kind	Mittleres Körpergewicht	Tägliche Zufuhr pro Kilogramm Körpergewicht						Verhältniss der N-haltigen Fixa zu den N-freien
		Wasser	Fixa	Aschenbestandtheile[1]	Eiweiss	Fett	Kohlehydrat	
	kg	g	g	g	g	g	g	
I.	39.6	32.75	7.63	0.17	1.49	0.66	5.15	1 : 3.9
II.	43.3	31.00	6.47	0.20	1.32	0.53	4.33	1 : 3.7
III.	31.2	48.03	12.79	0.31	2.47	0.91	8.91	1 : 4.0
IV.	23.5	55.14	14.72	0.37	2.68	0.91	10.50	1 : 4.03
V.	20.1	51.74	12.44	0.36	2.33	1.24	8.25	1 : 4.06

Kind	Täglicher Ansatz pro Kilogramm Anfangsgewicht	Tägliche Ausscheidung pro Kilogramm Körpergewicht				Auf 1000 g zugeführtes Wasser kommt auf den Harn[2]
		Harn	Harnstoff	Stickstoff im Harn	Perspiration	
	g	g	g	g	g	
I.	0.03	22.9	0.481	0.250	17.2	698
II.	0.22	25.1	0.438	0.227	14.4	811
III.	0.22	36.1	0.667	0.343	23.1	752
IV.	0.27	41.3	0.649	0.331	24.8	749
V.	0.06	41.6	0.596	0.310	22.4	805

[1]) Durch Summirung der Aschen von Harn und Faeces erhalten.

[2]) Beim Erwachsenen kommen 603 von 1000 Theilen auf den Harn.

Aus diesen Zahlen erhellt, dass der Knabe (III) einen verhältnissmässig sehr lebhaften Stoffwechsel hat; der Einfluss des Geschlechts tritt deutlich hervor. Die beiden älteren Mädchen (I und II, 17 und 15 Jahr zeigen einen auffallend geringen Stoffumsatz, wie ihn Verfasser bei Mädchen dieses Alters oft gefunden hat. Bei II ist als individuelle Eigenthümlichkeit eine grosse Harnmenge und eine schwache Perspiration bei Neigung zur Corpulenz zu bemerken gewesen. Die bekannte Abnahme der relativen, auf 1 kg Körpergewicht berechneten Nahrungszufuhr mit zunehmendem Alter tritt in obigen Zahlen deutlich hervor. Die Zufuhr von Fett nimmt schneller ab als die Gesammtzufuhr, die der Kohlehydrate und auch die des Eiweiss langsamer. Mancherlei Einzelnheiten sind im Original nachzusehen. Herter.

Zur Chemie des Humor aqueus von Kuhn (*Arch. f. d. ges. Physiol.* **41**, 200—202). Gegenüber Michel und Wagner[1]) bestätigt Kuhn den Gehalt des Humor aqueus an Glycose (Chabbas und Jesner[2]). Er wies eine durch Bleiacetat und Ammoniak fällbare, Kupferoxyd und Quecksilberoxyd reducirende dextrogyre Verbindung nach (0.03 resp. 0.044 pCt. beim Rind). Herter.

Ueber das Vorkommen der Harnsäure in verschiedenen Organen, ihr Verhalten bei Leukämie und die Frage ihrer Entstehung aus den Stickstoffbasen von M. Stadthagen (*Arch. f. pathol. Anat.* **109**, 390—424). Verfasser recapitulirt die über die Verbreitung der Harnsäure im Körper und ihren Bildungsort vorliegenden Daten. Für die Bildung in der Niere werden die Bestimmungen verschiedener Autoren angeführt, wonach bei Schrumpfung der Niere die Harnsäure im Urin meist vermindert erscheint; diese Bestimmungen wurden aber durch die Fällung mit Salzsäure ausgeführt, welche nach E. Salkowski[3]) und Maly und Hofmann[4]) zu niedrige Werthe liefert. Die Nachprüfung mittels Salkowki's Methode ergab bei Nephritikern normale Werthe, nicht selten tägliche Durchschnittswerthe von 0.3—0.5 g Harnsäure und darüber (Verhältniss zum Harnstoff wie 1:80—60).

Das Vorkommen von Harnsäure in Blut, Leber, Lunge, Gehirn, Pankreas u. s. w. gesunder Thiere und Menschen wurde von verschiedenen Autoren angegeben, in den Organen Leukämischer bisher nur von Scherer nachgewiesen. Nach Verfasser ist der

---

[1]) *Arch. f. Ophthalmologie* **32**, II, 173, 1886.

[2]) *Arch. f. d. ges. Physiol.* **16**, 143, 1877; **23**, 14, 1880.

[3]) *Arch. f. d. ges. Physiol.* **5**, 210; *Arch. f. pathol. Anat.* **50**, 192.

[4]) *Arch. f. d. ges. Physiol.* **6**, 201.

Nachweis hier nicht immer mit Sicherheit geführt[1]). Er unternahm daher eine erneute Untersuchung von menschlicher Leber und Milz auf Xanthinkörper und zwar einerseits an plötzlich während der Verdauung gestorbenen kräftigen, jugendlichen Individuen, andererseits an einem an lienaler Leukämie gestorbenen 33jährigen Mann mit enormer Vergrösserung beider Organe. Nach dem Vorgang von Kossel, welcher den Verfasser bei seiner Untersuchung unterstützte, wurde die durch Erhitzen der gehackten Organe mit ½—1 pCt. Schwefelsäure auf dem Wasserbad am Rückflusskühler neu gebildeten Xanthinkörper mit den präformirten zusammen bestimmt. Es wurden erhalten:

	Aus 2 kg Leber		Aus 1½ kg Milz	
	Normal	Leukämisch	Normal	Leukämisch
	g	g	g	g
Harnsäure[2])	—	—	—	—
Xanthin	0.8935	0.9630	0.3105	0.6855
Hypoxanthin	0.1540	0.4320	0.3005	0.3510
Adenin[3])	—	0.0315	Spuren	Spuren
Guanin	—	0.0075	—	Spuren

Auch aus frischer Leber und Milz vom Rind wurde keine Harnsäure erhalten. Verfasser hält daher die extrarenale Bildung von Harnsäure beim Säugethier für unerwiesen.

Bei der lienalen Leukämie ist die Harnsäureausscheidung im Urin von den Autoren seit H. Ranke fast ausnahmslos absolut

[1]) Nach Verfasser giebt Xanthin, »wenn ihm eine Spur Chlor oder eines Chlorsalzes anhaftete, beim Abdampfen mit Salpetersäure einen weissen bis gelben Rückstand, der beim Trocknen meistens röthlich wird und und mit Ammoniak eine dunkelrosenrothe bis purpurne, mit Kalilauge eine blauviolette Farbe annimmt. Dies kann zur Verwechslung mit Harnsäure führen, um so mehr als nach Verfasser das Xanthin (und Guanin) unter Umständen nicht leicht in Salzsäure sich lösen.

[2]) Die Ausfällung der Harnsäure mittels Silbernitrat wird weder durch Pepton noch durch die Extractivstoffe gestört. Die schwefelsaure Lösung wurde heiss filtrirt, das Filtrat mit Baryumhydrat nahezu ausgefällt, mit Lithiumcarbonat ganz schwach alkalisirt oder besser neutralisirt, nach 24stündigem Stehen warm filtrirt, durch Aufkochen mit etwas Essigsäure enteiweisst, bei neutraler Reaction eingeengt und nach Salkowski-Ludwig ausgefällt.

[3]) Kossel, *diese Berichte* XIX, Ref. 770; *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 12, 241. Zum Nachweis des Adenin dient die Verwitterung der Krystalle bei 53°.

und relativ zum Harnstoff vermehrt gefunden worden. Verfasser bestätigte dieses Verhalten bei obigem Leukämiker, dessen Ausscheidungen er mit denen eines Pseudoleukämikers (Milzschwellung ohne Vermehrung der Leucocyten) und denen eines Gesunden verglich, welche auf gleiche Diät gesetzt waren. Während der Gesunde täglich durchschnittlich 33.01 g Harnstoff und 0.557 g Harnsäure ausschied (Verhältniss 1:59.1), waren die entsprechenden Zahlen für den Pseudoleukämiker (68 kg) 32.65 und 0.490 (1:66.6), für den Leukämiker (70 kg) dagegen 30.66 g Harnstoff und 1.950—2.068 g Harnsäure (1:15.7—17.9). Schwefelsäure (2.219 g) entsprach ungefähr der Norm, auch der nicht als Sulfat ausgeschiedene Schwefel (0.371 g, 14.3 pCt. des Gesammtschwefel). Dass die Vermehrung der Harnsäureausscheidung auf geschwächter Oxydation beruhen solle, erörtert Verfasser als unwahrscheinlich, da die Harnsäure leicht oxydirbar ist und Allantoïn im leukämischen Harn nachzuweisen Stadthagen eben so wenig wie Salkowski (*diese Berichte* IX, 719; XI, 500) gelang, trotzdem er dem Patienten 5 g Natriumurat eingegeben hatte[1]). Die vermehrte Harnsäureausscheidung des Leukämikers beruht nach Verfasser auf vermehrter Bildung, nicht auf verminderter Zersetzung. — Neben der Harnsäure wurden auch die anderen Xanthinkörper im leukämischen Harn vermehrt gefunden, Xanthin 0.005—1.532 g; im Mittel 0.063 g pro die, »Hypoxanthin«[2]) Spuren bis 0.0277 g, im Mittel 0.007 g pro die, etwa doppelt so viel als bei zwei Gesunden gefunden wurde. Verfasser legt diesen Zahlen keine Bedeutung für den Gesammtstoffwechsel bei; nach ihm stammen diese Basen aus dem Nucleïn[3]) jener Zellen, welche sich aus der Niere und den harnleitenden Wegen dem Harn beimischen.

Ein Fütterungsversuch mit 6 g Guanin am Hunde führte ebenso wie die von Kerner[4]) an Kaninchen angestellten zu einer Vermehrung der Harnsäure (oder des Xanthin) im Harn; der Harnstoff wurde im Ganzen um 3 g vermehrt; Allantoïn wurde nicht aufgefunden. — Ein ähnliches Resultat wurde erhalten, als einem Hund beträchtliche Mengen Nucleïn aus Hefe, welches bekanntlich

[1]) Bei Hunden findet sich nach E. Salkowski nach Zufuhr von Harnsäure constant Allantoïn im Harn. Verfasser beobachtete nach obiger Dose bei dem Patienten vorübergehende Störungen der Circulation und Diarrhoe.

[2]) Die aus der in Salpetersäure schwer löslichen Silbernitratverbindung erhaltene Base wird von Verfasser als »Hypoxanthin« bezeichnet; wie derselbe ausführt, stellt dieselbe ein Gemisch von Adenin mit dem von Salkowski (*Arch. f. pathol. Anat.* 50) und Salomon (*Arch. f. Anat. u. Physiol.* 1876, 772) beschriebenen dem Hypoxanthin ähnlichen Körper dar.

[3]) Nucleïn findet sich nach Citron im Harn.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 103, 249.

Xanthinkörper gebunden enthält, in Natriumcarbonat gelöst, eingegeben wurden; es wurde der Harnstoff des Harns um 2.2 g, die Phosphorsäure um 0.82 g vermehrt. — Dass das Nucleïn und die Kernsubstanz der Zellen keine specifische Beziehung zur Harnsäurebildung hat, geht daraus hervor, dass Verfasser aus den Kernen von Gänseblutkörperchen keine Harnsäure darstellen konnte, während die Darstellung aus dem Blutplasma leicht gelingt. Die Harnsäure ist bei den Säugern als ein directes oder mehr weniger verändertes Spaltungsproduct der Albuminstoffe anzusehen, wenn auch bei den Vögeln die Bildung durch Synthese in der Leber erwiesen ist.

Herter.

Ueber das Schicksal einiger Fermente im Organismus von Hermann Hoffmann (*Arch. f. d. ges. Physiol.* **41**, 148—176). Verfasser, welcher mit Unterstützung von Grützner arbeitete, nach den von Sahli (*diese Berichte* XIX, Ref. 174) und Gehrig (*ibid.* 573) geübten Methoden, bestätigt den von letzteren beobachteten Gang der Ausscheidung von Pepsin im normalen Harn, speciell die Abnahme nach der Nahrungsaufnahme (Curven im Original) und theilt einige pathologische Beobachtungen mit. — Die Diastase des Harns zeigt beim Hund denselben Gang der Ausscheidung wie das Pepsin, nicht bei Mensch und Kaninchen (vergl. Gehrig, *loc. cit.*, Holovtschiner, *loc. cit.* 575). Gegenüber Breusing (*diese Berichte* XX, Ref. 659) bemerkt er, dass dasselbe die Bildung reducirender Substanz bewirkt. — Trypsin konnte Verfasser im normalen Harn nicht auffinden[1]), die abweichenden Angaben Sahli's erklärt er zum Theil dadurch, dass derselbe die Wirkung von Microorganismen nicht ausschloss, zum Theil dadurch, dass er den Harn bei Blasenkatarrh untersuchte, welcher stark tryptisch wirkt, ebenso wie der nach Unterbindung des Ductus pancreaticus entleerte. Der Harn wirkt zerstörend auf Trypsin, nicht auf Pepsin oder Diastase. Das in den Darmkanal secernirte Trypsin wird nach Verfasser zum Theil resorbirt, es wird in Leber, Milz und Niere zurückgehalten und grösstentheils zerstört.

Herter.

Ueber Fermente im normalen Harn von E. Stadelmann (*Zeitschr. für Biologie* **24**, 226—260). Verfasser warnt davor, zur Prüfung auf Fermente ungekochtes Fibrin zu verwenden, welches durch anhaftendes Ferment Täuschungen veranlassen kann. Er bestätigt die Angaben der Autoren (vergl. Sahli, *diese Berichte* XIX, Ref. 174, Leo, *ibid.*, pag. 507, Gehrig, pag. 573, Mya und Belfanti, pag. 575) über den Gehalt an Pepsin im normalen Harn, welches

[1]) In Uebereinstimmung mit Leo, *diese Berichte* XIX, Ref. 507; *Archiv f. d. ges. Physiol.* **39**, 246.

noch bei der Verdünnung mit 10 Theilen Wasser durch die Bildung von Pepton nachgewiesen wurde. — Trypsin konnte im Harn nicht constatirt werden (Uebereinstimmung mit Leo, *loc. cit.*), wenn derselbe mit Thymol gesättigt und gekochtes Fibrin angewandt wurde. Allerdings behindert das Thymol schwache Trypsinwirkung, während es die Fäulniss nicht absolut ausschliesst; rohes Fibrin zerfällt auch in thymolisirtem gekochtem Urin (mit 0.25 pCt. Natriumcarbonat). Die wässrige Lösung des mit Alkohol extrahirten, durch Eindampfen bei 40° erhaltenen Harnrückstandes (weniger der frisch entleerte Harn) hindert die Wirkung zugefügter Trypsinlösung. Durch Sättigung mit Ammoniumsulfat[1]) Trypsin aus dem Harn niederzuschlagen gelang nicht; auch störte das beigemengte Sulfat (noch bis zu 0.005 pCt.) eine Trypsinwirkung; es störten ebenfalls erheblich Kalium- und Natrium-Sulfat und -Phosphat, kaum merklich dagegen die Urate[2]). Herter.

Prof. C. A. Ewald's Versuche über die Ernährung mit Pepton- und Eierklystieren von E. Pflüger (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 41, 189—196). Behandelt die Bestimmung des Stickstoffs im Harn nach Kjeldahl und nach Pflüger-Bohland, sowie eine von Ewald angewandte geringe Modification letzterer Methode[3]). Herter.

Erwiderung auf vorstehende Besprechung von C. A. Ewald (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 41, 197—200).

Analytische Chemie.

Eine neue Bestimmungsmethode der gelösten Kohlensäure von Léo Vignon (*Compt. rend.* 105, 1122—1124) beruht auf der bekannten Thatsache, dass eine mit Phenolphtaleïn gefärbte Lösung von Kalk durch freie oder halbgebundene (z. B. im Calciumbicarbonat vorhandene) Kohlensäure entfärbt wird. Bei der Ausführung der Bestimmung lässt Verfasser titrirtes Kalkwasser zur abgemessenen Menge

---

[1]) Kühne, *Verhandlungen des naturhist.-medicin. Vereins zu Heidelberg* N. F. 3, Heft 4.

[2]) Um den grössten Theil der Urate aus dem Urin zu entfernen, wurden 10 pCt. gesättigter Ammoniumchloridlösung zugefügt, mit Natriumcarbonat mässig alkalisirt und Kohlensäure eingeleitet.

[3]) *Zeitschr. f. klin. Medicin* 12, Heft 5 und 6.

der mit Phenolphtaleïn versetzten fraglichen Flüssigkeit fliessen, bis Röthung eintritt. (Vergl. auch Blochmann und Ballo, *diese Berichte* XVII, 1017 und 1097). Gabriel.

Ueber die Spaltung des Chloroforms durch alkoholische Kalilauge und seine Bestimmung mit Hülfe dieser Reaction von L. de Saint-Martin (*Compt. rend.* 106, 492—495). Die Spaltung des Chloroforms in Ameisensäure und Salzsäure nach der Gleichung $CHCl_3 + 2H_2O = 3HCl + CH_2O_2$ wird durch alkoholisches Kali in der Kälte langsam, aber allmählich vollständig, in der Hitze (100°) schnell bewirkt. Verfasser bestimmt auf diesem Wege den Gehalt an Chloroform (in einer Lösung oder in Luft), indem er die fragliche Probe mit alkoholischem Kali erhitzt und in dem Reactionsproduct nach Neutralisation mit Schwefelsäure die entstandene Salzsäure mit Silberlösung titrirt u. s. w. Gabriel.

Titansäure im Boden von J. F. Mac Caleb (*Americ. Chem. Journ.* 10, 36). Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass gewisse Bodenarten von Albemarle Co., Virginia, Titansäure enthalten und dass der in einigen Gegenden von Virginia weit verbreitete blaue Quarz seine Farbe diesem Oxyde verdankt. In 14 Bodenproben, welche der Verfasser untersuchte, wurden 0.33—5.42 pCt. Titansäure gefunden. Schertel.

Ueber die Zusammensetzung des Aepfelweins von G. Lechartier (*Ann. Chim. Phys.* (6) XII, 402—432). Eine grosse Anzahl vollständiger Analysen von Aepfelweinen verschiedenen Ursprungs wird mitgetheilt und über die analytischen Methoden Aufschlüsse gegeben. Die Beziehungen zwischen dem Moste und dem Gährungsproducte wurden untersucht. Der Gehalt der Aepfelweine an Mineralsubstanzen schwankt in weiten Grenzen in 1.704—4.912 g im Liter; es wurde auch der Gehalt an mineralischen Stoffen der Früchte, des Holzes und der Blätter des Apfelbaumes in den Bereich der Untersuchung gezogen. Aus den vergleichenden Analysen von Most und Wein ergab sich, dass die Pectinkörper zum Theil mit der fortschreitenden Gährung verschwinden. Ein besonderer Versuch, in welchem eine mit Pectinlösung versetzte Zuckerlösung in alkoholische Gährung gebracht wurde, bestätigte die Beobachtung. Schertel.

Zweckmässige Form eines Gasrecipienten zum Gebrauch bei der Gasanalyse nach absorptiometrischem Verfahren von Francis A. Wilber (*Americ. Chem. Journ.* IV, 418—420). Zur Beschreibung des Apparates ist die dem Originale beigefügte Zeichnung nicht zu entbehren. Schertel.

Ueber eine Modification von Traube's Capillarimeter von H. S. Elsworthy (*Chem. Soc.* 1888, 102—104). Zum Verständniss der Abänderung, durch welche der Apparat dreimal empfindlicher geworden sein soll, als der ursprüngliche von Traube (*Zeitschr. für Spirit.-Industr.* 1886), ist die Zeichnung erforderlich. Schertel.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, 28. Februar 1888.

Apparate. Th. Shaw in Philadelphia. V. St. A. Vorrichtung zum selbstthätigen Anzeigen von explodirbaren Grubengasen. (D. P. 41836 vom 9. März 1887, Kl. 42.) Mittelst einer Pumpe und einer Rohrleitung wird die Luft aus dem oberen Theil der unter Controle stehenden Grubenkammer in einen an der Centralstelle der Grube befindlichen Cylinder gedrückt. Sobald ein explodirbares Gas aus der Grubenkammer in den Cylinder gelangt, wird es an einer in demselben befindlichen Flamme zur Explosion gebracht, wodurch ein Kolbenventil des Cylinders gegen eine ihm gegenüber angebrachte Glocke getrieben und letztere zum Tönen gebracht wird, so dass die Gegenwart von gefährlichen Gasen zur rechten Zeit angezeigt wird. Mittelst einer Pfeife können von der Centralstelle aus sodann nach den einzelnen Arbeitsstellen bezw. Grubenkammern durch Umkehrung des Luftstromes in der Rohrleitung Signale gegeben werden.

Hermann Rohrbeck in Berlin. Neuerung an doppelwandigen Wärmeschränken (Thermostaten.) (D. P. 42137 vom 1. Januar 1887, Kl. 42.) Zwischen Arbeitsraum und Wassermantel ist am Boden des Thermostaten noch eine Gaskammer eingeschaltet, um den directen Einfluss der Heizflamme auf den Boden des Arbeitsraumes zu vermeiden. Auch kann in dieser Kammer zur Mittheilung von Feuchtigkeit Wasser zum Verdunsten gebracht werden; zur Entziehung von Feuchtigkeit können geeignete Chemikalien in dieselbe gebracht oder Gase durch dieselbe geleitet werden. Die Regulirung der Temperatur in diesem Wärmeschrank geschieht durch die in der doppelten Wandung befindliche erwärmende Flüssigkeit in der Weise, dass das verstellbare Gaszuleitungsrohr des Regulators,

sobald die gewünschte Temperatur erreicht ist, direct durch die Flüssigkeit des Bades, welche in dem Regulator in die Höhe steigt, verschlossen wird; doch kann auch im Regulator selbst eine besondere Verschlussflüssigkeit angebracht werden, welche durch die Badflüssigkeit gehoben wird und das Gaszuleitungsrohr abschliesst.

Metalle. J. B. D'Arcy Boulton in Jersey City, New-Jersey. V. St. A. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung leicht theilbarer Flusseisenblöcke. (D. P. 41977 vom 5. Juli 1887, Kl. 31.) Nach diesem Verfahren soll ein continuirlicher Flusseisenblock hergestellt werden, welcher sich in eine Anzahl von Eisenblöcken bestimmter Länge zerlegen lässt, indem in bestimmten Abständen auf dem Umfange des continuirlichen Blockes und senkrecht auf dessen Länge sogenannte kalte Schweissungen veranlasst werden. Die Form wird aus einzelnen auf einander zu setzenden Abtheilungen derart gebildet und der Guss des Blockes derart bewirkt, dass, nachdem eine (untere) Formabtheilung mit dem flüssigen Metall gefüllt ist, man eine zweite (obere) Formabtheilung auf die nunmehr untere senkrecht und genau passend aufsetzt, wieder giesst u. s. f. Während des Aufsetzens der leeren (oberen) Formabtheilung auf die bereits gefüllte (untere) kühlt sich der Guss der letzteren am Rande ringsherum etwas ab und bildet sich so beim Füllen der zweiten Form, was oben kalte Schweissung genannt wird, während im übrigen der Inhalt der unteren Form seine Temperatur bewahrt und dem in die aufgesetzte Form gefüllten Metall ermöglicht, dem Schwinden in den unteren Formen entgegenzuwirken.

Société industrielle et commerciale des métaux in Paris. Verfahren, Kupfer oder dessen Legirungen mit einer schützenden Schicht von Cuprosulfocyanat zu überziehen. (D. P. 41984 vom 30. December 1886, Kl. 48.) In 100 L Wasser werden 10 k Rhodanammonium gelöst, dieser Lösung sodann 10 k Ammoniakflüssigkeit vom specifischen Gewicht 0.910 und hierauf eine Auflösung von 3 k krystallisirtem Kupferoxydsulfat (Kupfervitriol) in 9 L Wasser zugesetzt. In das entstehende Flüssigkeitsgemisch, welches Cuprosulfocyanat aufgelöst enthält, werden die Gegenstände aus Kupfer oder dessen Legirungen ungefähr 1 Stunde lang eingetaucht. Nach Verlauf dieser Zeit haben sich dieselben mit einem genügend starken Ueberzug von Cuprosulfocyanat bedeckt, worauf sie mit vielem Wasser abgespült werden. Bei Herstellung des obigen Bades kann an Stelle von Rhodanammonium irgend ein anderes lösliches Rhodansalz verwendet werden. Auch kann das fertige Cuprosulfocyanat mittelst einer Kautschuklösung, eines Lackes oder Firnisses auf die betreffenden Kupfergegenstände aufgetragen werden.

The Bright Platinum Plating Company Limited in London. Neuerung in dem Platinirverfahren durch Elektricität. (D. P. 42418 vom 3. Februar 1887, Kl. 48.) Das zur galvanischen Blankplatinirung dienende Bad besteht aus einer wässrigen Lösung von etwa 28 g Platinchlorid, 500 g Natriumphosphat, 112 g Ammoniumphosphat, 28 g Chlornatrium und 9—10 g Borax, welche 10 Stunden lang auf 100° erhitzt worden ist.

Alkalien. W. B. Cogswell in Syracuse, New-York, V. St. A. Kühlvorrichtung an Colonnenapparaten zur Abscheidung von Bicarbonat. (D. P. 41989 vom 8. Februar 1887, Kl. 75.) Bei dem Ammoniaksodaverfahren wirkt die bei der Ausscheidung des Bicarbonates aus der ammoniakalischen Kochsalzlauge frei werdende Wärme leicht störend auf den Process ein, da schon bei 60° eine Zersetzung des gebildeten Bicarbonates eintritt. Zur Vermeidung dieser schädlichen Erwärmung sind die einzelnen Colonnenelemente mit einer Kühlvorrichtung versehen, so dass das Kühlwasser in horizontalen Röhren jedes Einzelne Element zweimal hin- und herdurchströmt. Die Kühlvorrichtungen mehrerer Elemente können mit einander in Verbindung stehen.

F. P. É. de Lalande in Paris. Verfahren zur Darstellung von Aetzalkalien und Hydraten der alkalischen Erden. (D. P. 41991 vom 22. Februar 1887, Kl. 75.) Zur Entschweflung der Alkali- bezw. Erdalkalisulfide behufs Darstellung der betreffenden Hydroxyde wird Zinkoxyd verwendet, das durch Behandeln mit Aetzalkalien reactionsfähig gemacht ist. Hierbei ist es nicht nothwendig, soviel Alkali zu verwenden, dass sämmtliches Zinkoxyd in Lösung geht, da auch der ungelöste Rest des Zinkoxyds die genannten Sulfide leicht angreift. Bei der Darstellung von Hydroxyden der alkalischen Erden enthält die nach dem Abfiltriren des Schwefelzinks und der krystallinischen Abscheidung der Hydroxyde resultirende Mutterlauge neben Aetzbaryt und Aetzstrontian die ganze Menge Aetznatran und kann zur Behandlung neuer Mengen von aus dem Schwefelzink durch Rösten gewonnenem Zinkoxyd verwendet werden. Will man dagegen die Hydroxyde der alkalischen Erden entfernen, so geschieht dies leicht durch Zusatz von Natriumsulfat.

P. Degener in Berlin. Verfahren zur Gewinnung von Natriumchlorid aus unreinem Rohstoff. (D. P. 42422 vom 10. April 1887, Kl. 75.) Chlornatrium enthaltende Rohsalze oder Abfallproducte werden durch Umkrystallisiren aus heisser Chlorcalciumlauge vom specifischen Gewicht 1.1 gereinigt. Eine solche Lauge löst in der Wärme mehr Chlornatrium als in der Kälte, so dass sie damit heiss gesättigt beim Erkalten grosse Mengen desselben

in fast chemisch reiner Form fallen lässt. Das aus dem in Rohsalzen vorhandenen Natrium- und Magnesiumsulfat entstehende Calciumsulfat ist in concentrirter Chlorcalciumlauge so gut wie unlöslich.

Organische Verbindungen (verschiedene.) Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Diphenylpyrazolon und Diphenylmethylpyrazolon aus Benzoylessigester und Phenylhydrazin. (D. P. 42726 vom 7. August 1887, Kl. 22, vierter Zusatz zum Patent 26429[1]) vom 22. Juli 1883.) Zur Darstellung des Diphenylpyrazolons mischt man äquivalente Mengen Benzoylessigester und Phenylhydrazin. Die Masse erwärmt sich freiwillig und trübt sich durch Ausscheidung von Wasser. Auf Zusatz von Aether erstarrt sie dann zu einem Brei von Krystallen, die, aus Weingeist umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 137° und die Zusammensetzung $C_{15}H_{12}N_2O$ besitzen. Das Diphenylpyrazolon löst sich sehr schwer in Wasser, schwierig in Aether und Ligroin, leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol. Es ist zugleich Säure und Base. Der saure Charakter ist sehr schwach ausgeprägt: 1 Molekül bedarf zur völligen Lösung mehr als 10 Moleküle Aetzkali, da die Alkalisalze durch Wasser dissociirt werden und in Lösung nur bei Gegenwart von überschüssigem Alkali existenzfähig sind. Das dem Antipyrin analog constituirte Diphenylmethylpyrazolon wird erhalten, wenn man das Diphenylpyrazolon mit Jodmethyl und Methylalkohol im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Die hellgefärbte Reactionsmasse wird zweckmässig mit schwefliger Säure bis zur Entfernung des Methylalkohols und Jodmethyls gekocht, wobei sich das Diphenylmethylpyrazolon als gelbes Oel ausscheidet, das in Aether aufgenommen und aus diesem in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 150° krystallisirt erhalten werden kann. Das Diphenylmethylpyrazolon löst sich schwierig in kochendem Wasser und lässt sich daraus gut umkrystallisiren; es ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Ligroin und auch in Aether, in welchem es sich in öligem Zustande (s. Darstellung) leicht aufnehmen lässt. Es verhält sich im Ganzen ähnlich dem Antipyrin und soll auch, wie dieses zur technischen Verwerthung gelangen.

Fettindustrie. A. von Rad in Pfersee bei Augsburg. Neuerung in dem Verfahren zur Aufarbeitung des Suinters. (D. P. 42172 vom 23. October 1886, Kl. 23.) Der aus den Abwässern der Wollwäschereien durch Kalk gefällte Wollfettschlamm oder Suinter, welcher aus Kalkseifen, Wollschweissfett sowie Farb- und Bindestoffen besteht, wird zur Reinigung in noch breiigem Zustande und bei alkalischer Reaction mit alkalischen Reductionsmitteln z. B.

[1]) Diese Berichte XVII, 3, 149; XVIII, 725; XX, 3, 609; XXI, 3, 153.

mangan- oder übermangansauren Alkalien oder Chlorkalklösung behandelt. Beim darauffolgenden Extrahiren des getrockneten Schlammes wird sodann ein reines neutrales Wollfett, welches aus Cholesterin, Isocholesterin u. dergl. besteht, erhalten. Um aus den härteren Sorten dieses Wollfettes weichere, für Pharmacie und Kosmetik geeignete salbenartige, nicht ranzig werdende Sorten herzustellen, wird an Stelle der bisher üblichen Zusätze von Vaselin oder weichen Fetten und Oelen, Aethyl- oder Methyläther der Oelsäure oder Ricinölsäure hinzugefügt; diese Gemische führen den Namen »Lanesin«. Zur Abscheidung der Fettsäuren aus den im Extractionsrückstande enthaltenen Kalkseifen wird eine derart concentrirte Schwefelsäure benutzt, dass hierbei ohne weiteres eine trockene Masse entsteht, welche direct zur Extraction mittelst fettlösender Flüssigkeiten geeignet ist.

Färberei und Zeugdruck. Friedr. Ed. Schmückert in Pasewalk. Neuerung bei der Herstellung von Zinkstaub-Indigo-Küpen für Färbereizwecke. (D. P. 42002 vom 10. Mai 1887, Kl. 8.) Die Zinkstaubküpe, welche auf 100—250 g Indigo ½—1 kg Zinkstaub enthalten kann, wird mit 1—3 kg ammoniakhaltigem Peru-Guano versetzt und auf etwa 65° C. erwärmt. Das hierbei frei werdende Ammoniak löst den Indigo und liefert eine Flotte, welche Wolle lebhaft und echt blau färbt.

C. Corron in St. Etienne, Frankreich. Maschine zum Färben, Bleichen u. s. w. von Garn in Strähnen. (D. P. 42302 vom 1. Januar 1887, Kl. 8.) Das Versetzen und Umziehen der Strähne erfolgt selbstthätig dadurch, dass die die Strähne tragenden und auf dem Rand des die Flüssigkeit enthaltenden Bottichs unbeweglich liegenden Stöcke nach einander von rotirenden Armen oder Schieberädern eines auf dem Bottich sich hin- und herbewegenden Wagens auf der einen Seite des ersteren selbstthätig erfasst, sammt den daran hängenden Strähnen gehoben und auf der entgegengesetzten Seite desselben wieder abgelegt werden, wobei die Stöcke behufs Umziehens der Strähne zugleich eine Drehbewegung um ihre eigene Achse ausführen.

Bleicherei. E. Hermite, E. J. Paterson und Ch. Fr. Cooper in London. Einrichtung zur ununterbrochenen Circulation der Lösung und Reinigung der Elektrodenplatten bei dem Hermite'schen Bleichverfahren. (D. P. 42217 vom 15. März 1887, Kl. 8.) Beim Hermite'schen [1]) Bleichverfahren werden die zu bleichenden Gewebestoffe in eine Lösung von Seesalz oder

[1]) Diese Berichte XIX, 3, 472.

Chlormagnesium getaucht, aus welcher durch Elektrolyse beständig Chlor entwickelt wird, welches in bekannter Weise direct bleichend wirken soll. Mittelst einer Pumpe wird eine beständige Circulation der Salzlösung in dem Elektrolysator unterhalten. Die positiven Elektroden werden durch eine Anzahl in Rahmen eingesetzter Platinplatten oder platinirter Glas-, Schiefer- oder Thonplatten gebildet, zwischen welchen sich die negativen Elektroden bildende, kreisförmige Zinkplatten drehen. Zur Reinigung derselben liegen scharfkantige, federnde und drehbare Stäbe fest an. — Die positiven Elektroden können auch aus mehreren weiten Rohren gebildet werden, in welchen sich die stangenförmigen negativen Elektroden hin- und herbewegen; gespaltene conische Schieber halten die Oberfläche derselben beständig rein. — Oder die negativen Elektroden bilden zwei rotirende hohle Walzen, während die positiven Elektroden durch den Ueberzug des sich in der Form den Walzen anpassenden — zweimal trogförmig ausgehöhlten — Bodens der Bleichkufe dargestellt werden. Die Reinigungsschaber legen sich hier gegen die rotirenden Walzen.

Farbstoffe. Schöllkopf Aniline and Chemical Company in Buffalo, V. S. A.. Neuerung an dem durch Patent No. 40571 geschützten Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen. (D. P. 42304 vom 28. Januar 1886, Kl. 22, Zusatz zum Patent 40571 [1]) vom 23. December 1885.) Anstatt erst die Naphtoldisulfosäure darzustellen und diese mit Diazoverbindungen von Xylidin, Anilin, Toluidin, α- und β-Naphtylamin, Amidoazobenzol und deren Sulfosäuren zusammenzuschliessen, wie es im Hauptpatent vorgeschrieben ist, wird die daselbst angeführte Naphtylamindisulfosäure (durch Sulfiren von Naphtylaminsulfosäure S erhalten) mit diesen Diazoverbindungen zusammengeschlossen. Die so erhaltenen Amidoazokörper werden diazotirt und mit kochender verdünnter Schwefelsäure in Naphtolverbindungen (oben erwähnte Farbstoffe) übergeführt. — Den in demselben Patent erwähnten gelben Farbstoff (Brillantgelb) erhält man auch durch Nitriren eines Salzes der aus Naphtylaminsulfosäure S dargestellten Naphtolmonosulfosäure S.

H. Wichelhaus und C. Krohn in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines rothen Azofarbstoffes aus Naphtionsalz. (D. P. 42382 vom 1. Juni 1887, Kl. 22). Zur Darstellung des Farbstoffes werden 2 Moleküle Naphtionsalz mit 1 Molekül Natriumnitrit in Wasser gelöst und unter Abkühlung mit 1 Molekül verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach 2 bis 3 Stunden ist die Reaction be-

---

[1]) Diese Berichte XX, 3, 367.

endet. Es entsteht das saure Natriumsalz der Amidoazonaphtalindisulfosäure nach folgender Gleichung:

$$2\,C_{10}H_6<^{NH_2}_{SO_3Na} + NaNO_2 + H_2SO_4$$
$$= C_{10}H_6<^{N = NC_{10}H_5<^{NH_2}_{SO_3Na}}_{SO_3H} + Na_2SO_4 + H_2O.$$

Zur Ueberführung in das neutrale Salz setzt man die berechnete Menge Soda zu und kann die Lösung dann sofort zum Färben benutzen; auch kann man den Farbstoff in fester Form durch Aussalzen oder Eindampfen erhalten. Das neutrale amidoazonaphtalindisulfosaure Natrium färbt Seide, Wolle und mit Thonerde oder Tannin gebeizte Baumwolle ziegelroth. Die Farbe zeichnet sich durch grosse Lichtbeständigkeit aus.

Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus der α-Naphtylamindisulfosäure des Patentes No. 41957 [1]). (D. P. 42440 vom 5. October 1886, Kl. 22.) Die Diazoverbindung derjenigen α-Naphtylamindisulfosäure, deren Kalksalz in 85 procentigem Spiritus unlöslich ist, liefert mit Naphtolen oder Naphtolsulfosäuren brauchbare Azofarbstoffe. — Unter diesen sind indessen nur die mittelst der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure, R-Salz und α- sowie β-Naphtylamin zu gewinnenden einer technischen Verwerthung fähig, da der Farbstoff mit β-Naphtol nicht vollständig, diejenigen mit β-Naphtol-α-monosulfosäure und G-Salz durch Kochsalz aber überhaupt nicht ausfällbar sind. — Von diesen Farbstoffen färbt der aus der Schäffer'schen Naphtolsulfosäure Wolle im sauren Bade blaustichig scharlach, der aus R-Salz schön blauroth, der mit α-Naphtylamin rothbraun und derjenige mit β-Naphtylamin gelbbraun.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Metaamidophenylhydrolutidindicarbonsäureäther aus Metanitrobenzaldehyd. (D. P. 42295 vom 23. April 1887, Kl. 22.) Während Ortho- und Paranitrobenzaldehyd mit Acetessigester und alkoholischem Ammoniak nach der bekannten Hantzsch'schen Methode nur schwer zur Bildung von Hydrolutidincarbonsäureäthern führen, werden Körper dieser Gruppe sehr leicht erhalten bei Anwendung von Metanitrobenzaldehyd. Letzterer reagirt mit Acetessigester und alkoholischem Ammoniak nach folgender Gleichung unter Bildung von Metanitrophenylhydrolutidindicarbonsäureester:

$$C_6H_4<^{NO_2}_{CHO} + 2\,CH_3<^{C_2H_3O}_{CO_2(C_2H_5)} + NH_3$$
$$= C_6H_4(NO_2) - C_5H_2N<^{(CH_3)_2}_{(CO_2C_2H_5)_2} + 3\,H_2O.$$

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 119.

Der Metanitrophenylhydrolutidindicarbonsäureester geht durch Oxydation mit salpetriger Säure in den Metanitrophenyllutidindicarbonsäureester über und dieser durch Reduction in den entsprechenden Amidoester.

Der Metaamidophenyllutidindicarbonsäureester giebt mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe; solche Farbstoffe werden auch erhalten durch Diazotiren des Amidoesters und Einwirkung des Diazoesters auf Phenole, Amine und deren Sulfosäuren.

Dahl & Co. in Barmen. Apparat zur Fermentation von Blauholz. (D. P. 42322 vom 5. Juli 1887, Kl. 22.) Der neue Apparat gestattet, den bei der bisherigen Verfahrungsweise nöthigen Aufwand an Zeit, Raum und Arbeit zu umgehen und ausserdem die Gefahr starker Erwärmung vollständig zu vermeiden. Durch constante Zuleitung von 30° warmer, mit Feuchtigkeit gesättigter Luft wird unter fortwährendem Umwenden des geraspelten Holzes die Gährung in ca. 48 Stunden zu Ende geführt bezw. das Holz in die für die Färberei und Extractfabrikation geeignete Form gebracht. Der Apparat besteht im Wesentlichen aus einer rotirenden Trommel, welcher vermittelst eines inneren Siebmantels die feuchte warme Luft von Innen zugeführt wird.

Anstriche. M. Himly, F. Leiser und J. Bardtholdt. Verfahren zur Herstellung eines farbenwechselnden Ueberzuges. (D. P. 42312 vom 6. Mai 1887, Kl. 22.) Platinmagnesiumcyanür wird in Wasser gelöst und die Lösung mit irgend einem Bindemittel wie Gelatine, Gummi, Schellack versetzt. Diese flüssige Farbe bezw. Tinte wird mittelst Pinsels oder Feder auf den zu präparirenden Gegenstand aufgetragen, bezw. der betreffende Gegenstand wird damit imprägnirt. Derartig präparirte Gegenstände werden unter Einfluss von etwas Hitze getrocknet, wodurch sie ihre ursprüngliche Farbe wieder erhalten, bis sie angehaucht, angeblasen oder überhaupt feuchter Luft ausgesetzt werden, wodurch sie, wenn ursprünglich weiss, eine schöne rosa bis rothe bezw., wenn anders gefärbt, eine der Mischung mit roth entprechende Farbe annehmen. Diese Färbung behalten die Gegenstände so lange, bis sie wieder erwärmt werden. Die vorbeschriebene Lösung lässt sich auch als sogenannte sympathetische Tinte verwenden.

Nahrungsmittel. F. A. Warnecke, Fr. Gottl. Keidel und Otto Gramsch in Hildesheim. Verfahren zur Conservirung von Kartoffeln. (D. P. 41967 vom 5. April 1887, Kl. 53.) Die geschälten und in Scheiben geschnittenen Kartoffeln werden 15 — 20 Minuten lang in eine verdünnte alkoholische Boraxlösung (100 L Wasser mit 25 — 100 g Borax und 1 — 5 L Alkoholabsol.) eingelegt,

wodurch die Bildung des sich auf frischen Kartoffelschnittflächen zeigenden braunen Farbstoffes verhindert bezw. der bereits gebildete Farbstoff zerstört wird. Hierauf werden die Scheiben kurze Zeit einem 2—5 Atmosphären starken Dampfdruck ausgesetzt und schliesslich in bekannten Dörrapparaten getrocknet.

P. Friedr. Pallas in Dresden. Verfahren zur Herstellung von Viehfutterkuchen. (D. P. 41970 vom 8. Mai 1887, Kl. 53.) Ein Malzabsud und ein solcher von Carragheenmoos (Fucus crispus) werden mit Hafer- oder Gerstenmehl und Häcksel und dem ausgekochten Malzrückstand zu einem zähen Teig verarbeitet, welcher in Kuchenform gebracht und gebacken wird.

J. Carnrick in New-York. Verfahren zur Herstellung von Milchpulver. (D. P. 41988 vom 8. Februar 1887, Kl. 53.) Bis Syrupconsistenz im Vacuum bei 60—70° eingedickte Milch wird unter Erwärmung auf 50—55° mit 30—50 Gewichtsprocenten fein gepulvertem Rohrzucker unter fleissigem Umrühren vermischt und bis zur körnigen Beschaffenheit zur Trockne gebracht. An Stelle von Rohrzucker kann auch Traubenzucker, Milchzucker oder trockenes, vorher in gleicher Weise erzeugtes Milchpulver verwendet werden.

P. Noirot in Paris. Verfahren und Apparat zur Herstellung von Kaffeeextract. (D. P. 41983 vom 4. December 1886, Kl. 53.) Der geröstete und pulverisirte Kaffee wird mit heissem Wasser behandelt und der gewonnene Auszug dem Gefrieren unterworfen. Die schnell zerkleinerten Eiskrystalle werden in einer Centrifuge von dem syrupförmigen, ungefrierbaren Extract geschieden und letzteres noch einmal dem Gefrieren u. s. w. ausgesetzt. Das so erhaltene von etwa 90 pCt. seines ursprünglichen Wassergehalts befreite Extract wird sodann unter Einwirkung von Vacuum und Condensation vollständig von Wasser befreit und in Tablettenform gebracht. Der zu letzterer Concentration benutzte Apparat ist ein Schaukeldigestor, welcher entweder frei aufgehängt ist und mittelst eines durch Hubscheibe geführten Armes eine schaukelnde Bewegung erhält oder aber auf einem mittleren Zapfen und am Rande auf einer Anzahl verschieden hoher Rollen ruht, welche auf einem gemeinschaftlichen rotirenden Tisch gelagert sind, so dass bei Drehung des letzteren der Digestor der Bewegung folgt und nach allen Richtungen hin um den mittleren Zapfen eine geneigte Stellung einnimmt und auf diese Weise die schaukelnde Bewegung erhält.

Berlin, 6. März 1888.

Apparate. Theissen & Langen in Köln a/Rh. Apparat zum Ausgleich der Temperatur zwischen Gasen und Flüssigkeiten. (D. P. 42267 vom 8. Juli 1887, Kl. 17.) Eine Trommel, deren Umfläche durch ein um Stäbe geschlungenes endloses Drahtgeflecht oder perforirtes Blech zur Vergrösserung der Oberfläche derselben gebildet wird, rotirt in einem geschlossenen Gehäuse, wobei sie unten bis zu etwa $^1/_4$ ihrer Höhe in ein Wasserbad eintaucht. Die Gase treten auf der einen Stirnseite der Trommel in dieselbe ein und durch den Mantel derselben und ein Abzugsrohr oben aus dem Gehäuse wieder aus.

Maschinenbau-Actiengesellschaft vormals Breitfeld, Danek & Co. in Prag-Karolinenthal. Beutelfilter mit Wellblecheinlagen. (D. P. 42353 vom 15. März 1887, Kl. 89.) Der zu filtrirende Saft tritt von unten in das Filter ein; dasselbe wird aus einem Gefäss gebildet, in welches von oben herein die Filterbeutel hineinhängen; dieselben sind durch Einlagen von Wellblech versteift und endigen oben in Rohre, aus welchen der filtrirte Saft abläuft.

Friedr. Lux. Neuerung an dem durch Patent 35430 geschützten Verfahren zur continuirlichen directen Bestimmung des specifischen Gewichts, des Druckes und der Bestandtheile von Gasen sowie des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten mittelst gewöhnlicher Hebelwaagen. (D. P. 42161 vom 27. Mai 1887, Kl. 42; Zusatz zum Patent No. 35430 vom 23. October 1885 [1]).) Durch diese Neuerung wird die continuirliche, directe Bestimmung eines Bestandtheils oder mehrerer Bestandtheile eines Gasgemenges mittelst einer der Anzahl der zu bestimmenden Bestandtheile gleichen Anzahl Waagen ermöglicht, während mit den im Hauptpatent angegebenen Einrichtungen für eine solche Bestimmung stets eine Hebelwaage mehr nöthig war. Zu dem Ende ist an jedem Hebel der Waage ein Gasbehälter angebracht. Das Gasgemenge durchströmt zunächst den einen Behälter, dann ein Absorptionsgefäss und dann den zweiten (Wäge-)Behälter; wodurch der Ausschlag des Zeigers bewirkt wird. Hierauf tritt das Gas in ein zweites Absorptionsgefäss und sodann in eine zweite Hebelwaage.

Metalloïde. Ch. Dubois in Marseille, Frankreich. Apparat zur Gewinnung des in schwefelhaltigen Erden, Mineralien u. s. w. enthaltenen Schwefels und zur Sublimirung des Rohschwefels. (D. P. 41718 vom 8. Februar 1887, Kl. 12.) Der Apparat besteht aus einem in einem geschlossenen Feuerraum

[1]) Diese Berichte XIX, 3, 419.

drehbar gelagerten Cylinder mit centralem Dampfzuführungsrohr. Die Dampfzuleitung umläuft zunächst den Cylinder aussen, aber innerhalb der Feuerung, so dass der Dampf vor seinem Eintritt in den Cylinder überhitzt wird. Die Achsen des Cylinders sind hohl; die Dampfzuleitung erfolgt durch die eine derselben, der Abzug des dampfförmigen Schwefels durch die andere hohle Achse. An Stelle des centralen mit Ausströmungs- bezw. Verteilungsstutzen versehenen Dampfrohres kann auch eine Reihe perforirter Rohre an die Cylinderwandung angehängt werden. Die Dampfzuführung zu denselben geschieht dann in der Weise, dass bei der Rotation des Cylinders nur immer die gerade unten befindlichen Rohre von der gemeinschaftlichen Dampfzuleitungskammer Dampf erhalten, so dass das schwefelhaltige Material nur immer von unten durchströmt werden kann. Anstatt cylindrische Form kann der Destillirapparat auch die zweier mit ihrer Breitseite aneinandergesetzter abgestumpfter Kegel erhalten.

E. Haenisch in Rosdzin, O.-Schl. und M. Schroeder in Neumühl-Hamborn, Rheinland. Neuerung bei dem Verfahren und den Apparaten zur Darstellung von Schwefelsäure-Anhydrid durch Contactwirkung. (D. P. 42215 vom 1. Februar 1887, Kl. 12.) Das Gemisch von schwefliger Säure und Sauerstoff bezw. Luft wird vor dem Passiren des mit platinirter Contactmasse angefüllten Glühofens comprimirt und erst nach dem Verlassen des letzteren gleichmässig entlastet. Zur Erzeugung des zur Bildung von Anhydrid geeigneten, gleichmässig zusammengesetzten, comprimirten Gasgemisches von schwefliger Säure und Luft (etwa 25 pCt. Schwefelsäure auf 75 pCt. Luft) dient eine zweistelflige combinirte Misch- und Druckpumpe, deren Cylinderdimensionen dem obigen Mischungsverhältniss beider Gase entsprechen.

Knublauch in Ehrenfeld bei Köln. Neuerungen in der Gewinnung von Cyanverbindungen. (D. P. 41930 vom 18. August 1886, Kl. 12.) Die bei der trockenen Destillation von Kohlen, Koks, Braunkohlen, bituminösem Schiefer, Torf oder Holz entstehenden Gase sowie Hochofengase werden mit einer Flüssigkeit (Wasser oder Salzlösung) in innige Berührung gebracht, welche einen oder mehrere der unter Gruppe A neben einem oder mehreren der unter Gruppe B näher bezeichneten Stoffe, oder bei genügendem Ammoniakgehalte der Gase einen oder mehrere Körper der Gruppe B allein, gelöst oder suspendirt enthält:

Gruppe A: Alkalien, Ammoniak (Gaswasser) alkalische Erden, Magnesia und die kohlensauren Salze der genannten Basen.

Gruppe B: Eisen, Mangan und Zink sowie die künstlichen und natürlich vorkommenden Oxyde, Hydroxyde und Carbonate dieser Metalle. — Hierbei sollen auf je 1 Molekül in den Gasen enthaltenes

Cyan annähernd 1 Molekül Alkali, Erdalkali (Magnesia) oder deren Carbonate mit weniger als 1 Molekül der unter B genannten Metallverbindungen, oder bei Erzen oder Metallen selbst eine der geringeren Reactionsfähigkeit entsprechende grössere Menge neben annähernd 1 Molekül Alkali verwendet werden. Die Menge der Flüssigkeit soll im Minimum so viel betragen, dass das Gas durch Druck oder Saugen die Flüssigkeit unter Blasenwerfen durchstreichen kann, oder dass Flächen o. dergl. mit der Flüssigkeit berieselt werden können. Durch dieses nasse Verfahren soll selbst aus Gasen, welche viel Kohlensäure und Schwefelwasserstoff neben wenig Cyan enthalten, letzteres leicht und vollständig absorbirt werden, während jene unabsorbirt durch die Flüssigkeit gehen.

Alkalische Erden. Chr. Heinzerling und J. Schmid in Zürich. Ofen zur Zersetzung von Metallchloriden, zum Zwecke der Gewinnung von Salzsäure bezw. Chlor und von Metalloxyden. (D. P. 41996 vom 24. März 1887, Kl. 75.) Der Ofen ist ein Etagenmuffelofen, dessen einzelne Muffeletagen durch von unten heraufströmende Generatorgase von innen zum Glühen erhitzt werden, infolge dessen die untersten Etagen die grösste Gluth erhalten. Zur Gewinnung von Magnesia und Salzsäure mittelst dieses Ofens wird fünf- bis sechsfach gewässertes Magnesiumchlorid in einem liegenden Cylinderofen mit Rührwerk durch indirecte Feuerung zunächst so lange erhitzt, als noch Salzsäure und Wasserdampf entweichen. Das resultirende feste Magnesiumoxychlorid wird dann auf die oberste Etage des Muffelofens aufgegeben und mittelst Krücken nach bestimmten Zeitintervallen von einer Etage durch die bald hinten, bald vorn liegenden Unterbrechungen derselben auf die nächst darunterliegende Etage u. s. w. herabgeschafft. Die bei der ersten Zersetzung bezw. Entwässerung des Magnesiumchlorids entweichenden Producte, Salzsäuregas und Wasserdampf, streichen, nachdem sie in einem in der Generatorflamme liegenden Rohre überhitzt sind, in umgekehrter Richtung von unten nach oben über das glühende Magnesiumoxychlorid hinweg, wodurch dasselbe successive in Magnesia und Chlorwasserstoffsäure zerlegt wird, welch letztere die anfangs verdünnte Salzsäure systematisch anreichert. Durch dieses Gegenstromprincip wird es möglich, mit wenig mehr als dem im sechsfach gewässerten Chlormagnesium enthaltenen Wasser das Chlormagnesium in Magnesia und concentrirte rauchfreie Salzsäure zu spalten.

Cement. C. Heintzel in Lüneburg. Verfahren, raschbindenden Cement durch Anwendung hygroskopischer Salze in langsam bindenden zu verwandeln. (D. P. 42344 vom 20. Juli 1887, Kl. 80.) Der betreffende Cement wird durch

Vermahlen mit ½ bis 2 pCt. Chlorcalcium, Chlormagnesium oder einem Salzgemisch, welches diese als wesentliche Bestandtheile enthält, innig gemischt.

Sprengstoffe. L. Bagger in Washington. Methode zur Entzündung von Spreng- oder Brennstoffen. (D. P. 41799 vom 16. März 1887, Kl. 72.) Die betreffenden Sprengstoffe oder Leuchtkörper besitzen in ihrer äusseren Umhüllung einen Kanal, welcher nach Innen bis an die Sprengmasse u. s. w. reicht, mit Natrium gefüllt und nach aussen durch ein in Wasser lösliches Medium verschlossen ist. Bei Einschlagen in Wasser wird letzteres abgelöst, das Natrium entzündet sich und bringt so die Sprengmasse u. s. w. zur Explosion.

Brenn- und Leuchtstoffe. P. Greyson und A. Verly in Namür, Belgien. Verfahren zur Lösung von gehärtetem Theer und zur Verhütung von Neubildung desselben in den Rauchsäulen der Gasretorten. (D. P. 41571 vom 9. Januar 1887, Kl. 26.) Eine Mischung aus 80 pCt. Lein- oder Rübkuchen, 10 pCt. eines geeigneten Bindemittels wie Eiweiss, Blut, Erdpech und 10 pCt. gemahlenem Ziegelstein wird in Stücke geformt und ein solches Stück in die Gasretorte grade unter das Steigrohr u. s. w. gelegt. Die bei der Destillation desselben sich entwickelnden Dämpfe sollen bei ihrem Vorbeigang die harten Theerkrusten auf- bezw. ablösen.

Carl Auer von Welsbach in Wien. Leuchtkörper für Incandescenz-Gasbrenner. (D. P. 41945 vom 29. April 1886, Kl. 26.) Zusatz zum Patent 39162 vom 23. September 1885[1]). Zur Anfertigung der im Hauptpatente beschriebenen Glühkörper werden nunmehr noch folgende Stoffe bezw. Mischungen verwendet: 1) Lanthanoxyd, Yttriumoxyd und Thoroxyd, 2) Lanthanoxyd und Thoroxyd; 3) Yttriumoxyd und Thoroxyd; 4) die Niobate der seltenen Erden und von Thorium, Zirkonium und Magnesium; 5) die Tantalate, die Silicate, die Titanate und Phosphate derselben. — Zur Erleichterung der Veraschung des Gewebes soll ein Zusatz von Ammoniumnitrat zur Imprägnirungsflüssigkeit nützlich sein.

B. Lutzky in München. Gaserzeuger für Petroleumgasmaschinen. (D. P. 42290 vom 21. Juni 1887, Kl. 46.) Mittelst einer Saug- und Druckpumpe wird Petroleum auf eine in einem Rohr eingebettete Bürste gedrückt, wo dasselbe mit einen Strom heisser Luft in Berührung kommt und vergast wird.

---

[1]) Diese Berichte XX, 3, 406.

Papier. R. P. Pictet in Genf und G. L. Brelaz in Lausanne. Verfahren zum Anreichern der Schwefligsäure-Lösung in der Holzzellstoff-Fabrikation. (D. P. 41703 vom 16. April 1887, Kl. 55.) Die Lösung wird zunächst dadurch erzeugt, dass die Schwefligsäure-Dämpfe eines Schwefel- oder Pyritofens durch einen niederfallenden Sprühregen von Wasser fallen. Um diese schwache Lösung von ca. 1 — 2° B. auf den zum Aufschliessen von Holz erforderlichen Concentrationsgrad von ungefähr 10 pCt. zu bringen, wird die schweflige Säure der einen Hälfte der Lösung durch Kochen ausgetrieben und in die zweite Hälfte derselben eingeleitet, wo dieselbe absorbirt wird. Ist aus der ersten Hälfte sämmtliche schweflige Säure abgetrieben, so ersetzt man dieselbe durch neue schwache Lösung und treibt auch aus dieser die schweflige Säure in jene bereits mit schwefliger Säure angereicherte zweite Hälfte u. s. f., bis dieselbe genügend stark ist.

Faserstoffe. W. Dogny in Berlin. Verfahren und Apparat zur Vorbereitung des Flachses für die Spinnerei mittelst heissen Wassers und gespannter Dämpfe. (D. P. 42213 vom 22. Januar 1887, Kl. 29.) Das Verfahren besteht in einer rationellen Vereinigung der Warmwasser- und Dampfröste. Zu dem Zweck wird der Flachs zunächst mittelst heissen Wassers in einem geschlossenen Behälter bei einer Temperatur von 150° unter Anwendung der Luftleere etwa 20 Minuten, oder bis 40 Minuten bei unreifem Flachs, behufs Einleitung der Umwandlung der Pektose in Pektin, jedoch ohne Auslaugung des letzteren vorbehandelt. Hierauf wird der Flachs bei etwa 150° der Einwirkung von trockenem gespanntem Dampf etwa 30 Minuten lang ausgesetzt, wodurch sämmtliche Pektose in unlösliche Pektinsäure umgewandelt wird, ohne dass die löslichen Zwischenproducte der Umwandlung: Pektin, Parapektin, Metapektin, Pektosinsäure ausgelaugt wurden und ohne dass wegen der bestimmten Zeitdauer des Dämpfens die Pektinsäure weiter in die sehr leicht lösliche Parapektinsäure und Metapektinsäure umgewandelt wurde. — Der Apparat besteht aus einer Batterie von im Kreise aufgestellten Gefässen mit Rohrleitungen ähnlich einer Diffusionsbatterie, in welchen der Flachs systematisch mit heissem Wasser und Dampf behandelt und darauf mittelst heisser Luft getrocknet wird. Die Beschickung erfolgt mittelst eines im Centrum der Batterie um eine vertikale Achse sich drehenden Krahnes, welcher ein bequemes Einhängen des Flachses mittelst Gestellen gestattet.

Farben. J. Loewe in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Bleiweiss. (D. P. 42307 vom 13. April 1887, Kl. 22.) Das Verfahren besteht in der Behandlung von einfach kohlensaurem Blei mit Lösungen von basisch essigsaurem Blei. Zur

Darstellung des ersteren werden 50 Gewichtstheile neutrales essigsaures Blei, Bleizucker, oder 43.6 Gewichtstheile neutrales salpetersaures Blei, Bleisalpeter in 250—300 Gewichtstheilen Wasser gelöst und der Lösung nach und nach 28 Gewichtstheile festes doppeltkohlensaures Natrium oder 26.4 Gewichtstheile festes doppeltkohlensaures Kalium oder 21 Gewichtstheile festes doppeltkohlensaures Ammonium unter Umrühren zugesetzt. Oder die genannten Bleilösungen werden mit einer Auflösung von 8 Gewichtstheilen wasserfreier Soda in 8 Gewichtstheilen Wasser, oder 10 Gewichtstheilen Pottasche, gelöst in 10 Gewichtstheilen Wasser, vermischt und mit 9 bis 10 Gewichtstheilen festem doppeltkohlensaurem Natrium, oder mit 12 Gewichtstheilen festem doppeltkohlensauren Kalium versetzt. Der gebildete Niederschlag von einfach kohlensaurem Blei wird durch Abgiessen und Decantiren gereinigt; die Waschwässer werden auf essigsaures bezw. salpetersaures Natrium, Kalium oder Ammonium verarbeitet. — Die erforderliche Lösung von basisch essigsaurem Blei wird durch Behandeln von 15 Theilen fein geriebener Bleiglätte mit einer Lösung von 25 Theilen Bleizucker in 125—150 Theilen Wasser dargestellt. Diese wird mit dem zuerst dargestellten einfach kohlensaurem Blei innig vermischt. Das auf diese Weise erhaltene Bleiweiss wird durch Absetzen, Abgiessen und Abpressen gewonnen. Der in der Lauge enthaltene regenerirte Bleizucker wird von neuem durch Zusatz von Bleiglätte in basisch essigsaures Blei übergeführt und wieder zur Darstellung von Bleiweiss verwendet. Die Zusammensetzung des letzteren ergiebt in 100 Theilen 86.185 pCt. Bleioxyd; 11.270 pCt. Kohlensäure; 2.545 Wasser.

C. Freytag in Lossen (Kr. Brieg.) Einrichtung zur Darstellung von rein weissem Zinkweiss aus metallischem Zink. (D. P. 42564 vom 22. Juli 1887, Kl. 22.) Der dargestellte Zinkweissofen enthält Retorten von ovalem Querschnitt, welche an der Vorderseite mit abnehmbaren Deckeln verschlossen, am anderen Ende dagegen für den Austritt der Zinkdämpfe geöffnet sind. Die Retorte wird mit Rohzink beschickt und von aussen durch einen Kohlenfeuerungskanal bis zur Weissgluth erhitzt. In dem Deckel befindet sich eine Oeffnung zum Durchstecken eines Flammrohres, welches der Retorte aus dem Generator Koksgase zuführt. Ein besonderes Luftzuführungsrohr, welches mit der äusseren Luft communicirt, wird in den Deckel der Muffel eingeschaltet, und zwar am zweckmässigsten in das Gasflammrohr. Durch die hierdurch bewirkte reichliche Luftzuführung wird sowohl eine schnellere Oxydation des Zinkes, als auch eine vollständige Verbrennung der unreinen Koksgase, sowie eine bessere Circulation derselben bewirkt und ein rein weisses Product erzielt[1]).

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 112.

Hans Trautewein in Stassfurt. Apparat zum Aufblasen von feinblättrigen Stoffen, insbesondere von Flittergold. (D. P. 42317 vom 17. Mai 1887, Kl. 22.) Dieser Apparat hat den Zweck, in der Decorationsmalerei Flittergold durch Aufblasen auf die frischen Farben aufzubringen, wobei das feinblätterige Material in die Farbe eindringt und fest in derselben haften bleibt. Derselbe unterscheidet sich von den gewöhnlichen Zerstäubern, wie solche z. B. zum Zerstäuben von Insektenpulver allgemein gebräuchlich sind, durch Anordnung eines besonderen Behälters zur Aufnahme des zu zerstäubenden Flittergoldes; derselbe ist um das Spritzrohr herum angebracht und durch einen Siebboden von dem an ihm befestigten als Blasebalg dienenden Gummiballe getrennt. Das Spritzrohr reicht durch den Flittergoldbehälter fast bis auf das Scheidesieb, um eine Anhäufung zu grosser Mengen Flittergold vor der Mündung des Spritzrohres zu verhindern und ein gleichmässiges starkes Ausblasen des Materials, unabhängig von der im Behälter enthaltenen Menge zu ermöglichen.

Nahrungsmittel. Th. Riefenstahl in Bad Driburg. Bacillensicherer Kapselverschluss für Conservebüchsen. (D. P. 41981 vom 26. September 1886, Kl. 53.) Der Verschluss besteht aus zwei concentrischen Cylindermänteln, welche an einem gemeinsamen Deckel befestigt sind. Diese mit Doppelwandung versehene Kapsel wird derart auf die in einen gradwandigen Behälter eingesetzte Conservebüchse aufgefügt, dass der innere Cylindermantel des Kapselverschlusses sich zwischen die Conservebüchse und den Behälter der Conservebüchse einschiebt, der äussere Mantel dagegen sich über den Behälter der Conservebüchse schiebt. So verschlossen wird das Conservegefäss der Siedhitze ausgesetzt; ein späterer Zutritt von Mikroorganismen wäre nur auf dem Zickzackwege zwischen den einzelnen Kapselbüchsen- und Behälterwandungen möglich, welchen Widerstand zu überwinden, die Bacterien nach Versuchen des Erfinders nicht im Stande sein sollen.

J. Jessen in Berlin. Apparat zum selbstthätigen Mischen von Flüssigkeiten mit Kohlensäure. (D. P. 41992 vom 26. Februar 1887, Kl. 53.) Die aus einem mit comprimirter Kohlensäure gefüllten Behälter unter starkem Druck ausströmende Kohlensäure saugt mittelst eines Strahlapparates die zu imprägnirende Flüssigkeit, welche ebenfalls unter dem Druck der comprimirten Kohlensäure steht, an und mischt sich hierbei bereits mit derselben. Zur weiteren Mischung dient ein mit Rührwerk und festsitzenden Armen versehener Mischbehälter, dessen Rührwerk durch den Flüssigkeitsstrahl des Strahlapparates unter Benutzung eines Reactionsrades angetrieben wird. An Stelle des letzteren Apparates kann auch ein mit Sieben ausgesetzter Mischbehälter treten.

J. Jessen in Berlin. Apparat zum selbstthätigen Mischen von Flüssigkeiten mit Kohlensäure. (D. P. 41993 vom 5. März 1887, Kl. 53.) Der Apparat besteht aus einem Behälter zur Aufnahme der zu imprägnirenden Flüssigkeit und aus einem zweiten darunter befindlichen Behälter zum Mischen derselben mit Kohlensäure. Eine Rohrverbindung reicht von dem oberen Theil des ersten nach dem oberen Theil des zweiten Behälters. Die comprimirte Kohlensäure tritt oben in den ersten Behälter ein. Der zweite Behälter ist entweder mit einer spiralförmigen Rieselfläche oder mit versetzt zu einander angeordneten Vertheilungstellern versehen, auf welchem die Flüssigkeit in möglichst vielfacher Berührung mit der comprimirten Kohlensäure herabfliesst. Der Zufluss der Flüssigkeit aus dem ersten Behälter in den zweiten (Misch-) Behälter geschieht selbstthätig mittelst eines Schwimmerventils oder einer ähnlichen Vorrichtung bei genügender am Boden des Mischbehälters zu bewirkender Entnahme der mit Kohlensäure imprägnirten Flüssigkeit.

F. Gräf in Aichbach, Oberbayern. Neuerung an Apparaten zur Herstellung kohlensaurer Getränke. (D. P. 42075 vom 2. April 1887.) Um eine möglichst innige Mischung des Wassers mit der Kohlensäure zu bewirken, wird das Mischgefäss auf eine Wiege gelegt und geschaukelt.

Gährungsgewerbe. H. Langhans in Fürth. Verfahren zum Schwefeln und Trocknen des Hopfens. (D. P. 41965 vom 8. Januar 1887, Kl. 6.) Die mit Luft verdünnte und nach Bedarf erwärmte schweflige Säure wird in beständigem Kreislaufe durch Behälter, welche vollständig mit Hopfen gefüllt sind, geführt, und alsdann wieder durch Luft verdrängt. Dieser Vorgang wiederholt sich abwechselnd in zwei Reihen von Gefässen, wodurch der Verlust an schwefliger Säure auf ein möglichst geringes Maass beschränkt wird. Der hierbei benutzte Apparat besteht aus Behälter, in welchem Schwefel zu schwefliger Säure verbrannt wird, 6 Cylinder für den Hopfen, in zwei Reihen aufgestellt, einen Absorptionsapparat, Ventilatoren und einer Heizvorrichtung für das Gemisch von Luft und schwefliger Säure.

Gerberei. Franz Fischer in Offenburg, Baden. Verfahren zum Einweichen von behaarten Fellen zwecks Gerbung derselben im behaarten Zustande. (D. P. 42214 vom 1. Februar 1887, Kl. 28.) Die Felle werden nach dem Einweichen in Wasser noch ungefähr 10 Tage in einer sehr verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat eingeweicht, wodurch die Haut während des fortschreitenden Waschens der Haarwurzeln, welches dieselben zum Gerben

benöthigen, vor Fäulniss bewahrt wird, so dass eine gleichmässige Gerbung der Felle und Haarwurzeln stattfindet; hierdurch wird bewirkt, dass die Haare im gegerbten Leder festhaften.

H. Buczkowski in Wien. Neuerung an dem Verfahren zur Herstellung eines wesentlich aus Gerbstofflösungen bestehenden löslichen Lederanstrichs. (D. P. 42296 vom 6. Mai 1887, Kl. 22. Zusatz zum Patent 40249[1]) vom 14. October 1886.) Der im Patent 40249 beschriebene lösliche Glanzanstrich für Leder, welcher der Hauptsache nach aus Gerbstofflösungen besteht, besitzt auch die Eigenschaft der letzteren, sich, wenn nicht in sehr gut geschlossenen und geeigneten Gefässen aufbewahrt, mit der Zeit zu verdicken, wodurch die Consistenz des Anstriches eine zähere, die Streichbarkeit desselben vermindert wird. Diese unangenehme Eigenschaft soll nun durch Zusatz von Abkochungen von Carragheenmoos, Eibischwurzel, Leinsamen, Saponin, Tamarinde oder ähnlichen Pflanzengallerten, Pflanzenschleim oder Obstmus beseitigt werden. Die zur Verpackung in Dosen erforderliche Consistenz wird durch Zusatz von etwas Stärke erreicht. Durch diese Zusätze soll ausserdem eine noch leichtere dauernde Streichbarkeit als diejenige des durch das Hauptpatent bekannt gegebenen Anstriches erreicht werden.

[1]) Diese Berichte XX, 3, 620.

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

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Besteht eine constante Beziehung zwischen den Bildungswärmen der Chloride und der Sulfate in wässriger Lösung? von J. W. Fay (*Chem. News* **57**, 36). Der Verfasser hat den Wärmewerth der Umsetzung verschiedener Sulfate mit Baryumchlorid in wässriger Lösung gemessen. Die Resultate stimmen im Allgemeinen überein mit Thomsen (*Thermochem. Unters.* I, 146). Nur bei Ferrisulfat ist eine auffallende Differenz zu bemerken. Horstmann.

Ueber die Constanz der Wärme, welche bei der Reaction gewisser Salze aufeinander hervorgebracht wird von U. S. Pickering (*Chem. News* **57**, 75). Bezieht sich auf eine Mittheilung von T. W. Richards (*Chem. News* **57**, 16), wonach die Umsetzung von Silbernitrat mit verschiedenen Chloriden in wässriger Lösung einen constanten Wärmewerth (ca. 16 Cal.) erzeugt, und auf die oben erwähnte Mittheilung von J. W. Fay. Es wird gezeigt, dass die Resultate nach bekannten Daten sich vorher sehen liessen. Horstmann.

Ueber die relative Dichtigkeit von Wasserstoff und Sauerstoff [Vorläufige Mittheilung] von Lord Rayleigh (*Chem. News* **57**, 73). Die Frage nach dem genauen Werthe des Verhältnisses der Atomgewichte von Wasserstoff und Sauerstoff beschäftigte in letzter Zeit mehrere Forscher. J. P. Cooke und T. W. Richards (*Proc. Am. Acad.* XXIII, 1887) bestimmten dasselbe direct, indem sie eine Quantität Wasserstoff in einem Glasballon abwogen, durch einen Strom trockener Luft über glühendes Kupferoxyd leiteten und die Menge des gebildeten Wassers bestimmten. Das Resultat war $O : H = 15.953$. Ferner hat A. Scott (*Roy. Soc. Proc.* **42**, 396) auf eudiometrischem Wege mit möglichster Genauigkeit das Volumverhältniss gemessen, nach welchem sich die beiden Gase verbinden. Er fand dasselbe bei seinen neuesten Versuchen nach einer Mittheilung

an den Verfasser = 1.9965. Daraus ergiebt sich das Verhältniss der Atomgewichte, wenn die relativen Dichten der Gase bekannt sind. Diese Dichten hat nun der Verfasser neu zu bestimmen unternommen. Seine Messungen sind in derselben Art ausgeführt, wie diejenigen Regnault's. Die Gase wurden in Glasballons von ca. 1800 ccm Inhalt gewogen. Der Wasserstoff wurde durch ein Smee'sches Element mit Schwefelsäure erzeugt, nachträglich gereinigt und getrocknet. Um die Oberfläche der Ballons während der Füllung nicht zu verändern, wurde auf die Anwendung von Eis verzichtet; die Füllung geschah bei der Temperatur des Beobachtungsraums in einem geeigneten Holzkasten. Der Feuchtigkeitsgehalt der Luft des Wagezimmers wurde durch ein grosses, vor dem Ofen getrocknetes Tuch in mässigen Grenzen gehalten, eine Methode, die der Verfasser sehr empfehlenswerth hält. Die nähere Beschreibung der Vorsichtsmassregeln und Correctionen soll nach Abschluss der Versuche erfolgen. Bis jetzt ergab sich das Resultat, dass der Sauerstoff 15.884mal schwerer ist als Wasserstoff. Combinirt man diese Zahl mit dem Volumverhältniss nach Scott (s. oben), so ergiebt sich das Verhältniss der Atomgewichte O : H = 15.912. Die Abweichung von Cooke's Resultat erklärt der Verfasser dadurch, dass bei Cooke's Wägungen die Volumverminderung vernachlässigt ist, welche der luftleere Ballon gegenüber dem mit Gas gefüllten durch den äusseren Druck erfährt. Dieselbe Vernachlässigung erklärt auch zum grössten Theil die Differenz gegen Regnault, welcher das Verhältniss der Dichtigkeiten = 15.964 gefunden hatte. Horstmann.

Ausdehnung des Gesetzes der molecularen Leitungsfähigkeiten; Fall der rauchenden Salpetersäure von E. Bouty (*Compt. rend.* 106, 595). Nach den Beobachtungen des Verfassers verhalten sich die Lösungen einiger alkalischer Nitrate in rauchender Salpetersäure, aus welchen krystallisirte Verbindungen der Salze mit der Säure abgeschieden werden können, in Bezug auf das elektrische Leitungsvermögen wie wässrige Lösungen. Bei genügender Verdünnung ist das Leitungsvermögen proportional dem Salzgehalte der Lösung, und bezogen auf äquivalente Mengen ist dasselbe für die untersuchten Salze (Ammonium-, Kalium-, Rubidium- und Thalliumnitrat) gleichgross. Nur das Natriumnitrat, welches keine krystallisirte Verbindung liefert, macht eine Ausnahme, wie auch in wässrigen Lösungen. Der Grenzwerth des molecularen Leitungsvermögens der Salpetersäurelösungen ist ungefähr von derselben Grösse wie für die wässrigen Lösungen. Horstmann.

Ueber die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes [Antwort an Hrn. Duhem] von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 106,

598). Verfasser setzt auseinander, wodurch sich seine theoretischen Entwicklungen vor den entsprechenden Duhem's auszeichnen (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 132 u. 164).

Horstmann.

Ueber die Dampfdichte von Aluminiummethyl von E. Louise und L. Roux (*Compt. rend.* **106**, 602). Die Dampfdichte des Aluminiummethyls ergab sich nach V. Meyer's Methode

bei	182°	gleich	5.1
»	216°	»	4.75
»	310°	»	4.6
»	340°	»	2.4
»	440°	»	1.8

Diese Zahlen stimmen bis 310° hinlänglich mit der Formel $Al_2(CH_3)_6$ überein (theor. Dichte = 5.02); die Verfasser schliessen daher, dass diese Formel das Mol.-Gewicht der Verbindung darstelle (vergl. Grünewald und V. Meyer, *diese Berichte* XXI, 687). Bei höheren Temperaturen nimmt die Dichte rasch ab, ohne dass eine constante Grenze erreicht würde. — Weitere Versuche mit Aluminiumäthyl haben gezeigt, dass die Dampfdichte desselben bei 440° nur noch 1.3 beträgt (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 125). — Um die Natur der Zersetzung kennen zu lernen, welche diese abnormen Dichten bedingt, leiteten die Verfasser die Dämpfe des Aluminiumäthyls durch ein Glasrohr, welches auf 380° erhitzt wurde. Die Wände des Rohrs waren nach Beendigung des Versuchs mit einem glänzenden Spiegel von metallischem Aluminium bedeckt, und die entweichenden Gase bestanden zum grössten Theile aus Aethylenkohlenwasserstoffen und Wasserstoff.

Horstmann.

Ueber die Messung des specifischen Volums der gesättigten Dämpfe und die Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes von A. Perot (*Ann. chim. phys.* XIII, 145). Die Arbeit bezweckt hauptsächlich die Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes, welches nach bekannten Formeln der Thermodynamik berechnet werden kann, wenn das specifische Volum einer Flüssigkeit und ihres gesättigten Dampfes, ferner die Variation der Dampfspannung mit der Temperatur und die Verdampfungswärme bekannt sind. Die ausführlichsten Messungen des Verfassers beziehen sich auf Aether für welchen in der Nähe von 30° die vier in Betracht kommenden Grössen an demselben Präparat untersucht wurden. Nach den Resultaten berechnet sich das mechanische Wärmeäquivalent = 424.63 KgM., bezogen auf die specifische Wärme des Wassers bei 30° (des Quecksilberthermometers) als Einheit. Versuche mit Wasser und Schwefelkohlenstoff gaben nahe gleiche Werthe. Die Zahl stimmt auch gut mit den directen Messungen überein (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 164.)

Horstmann.

Ueber die elektrische Leitungsfähigkeit der concentrirten Salpetersäure von E. Bouty (*Compt. rend.* **106**, 654). Angaben über die Aenderung der Leitungsfähigkeit concentrirter Salpetersäure bei zunehmendem Wassergehalt, und Discussion der Frage, welches die elektrolytischen Moleküle in diesen Lösungen seien. Horstmann.

Ueber einige Eigenschaften der Lösungen von P. Duhem (*Journ. de Phys.* VII, 5). Thermodynamische Entwicklungen betreffend die Analogie zwischen verdünnten Lösungen und Gasen, die Gefrierpunktserniederung, das chemische Gleichgewicht in Lösungen etc. Bemerkenswerth ist der Hinweis, dass die Fähigkeit der starken Säuren, die schwachen zu verdrängen, mit der abnorm grossen Gefrierpunktserniederung der ersteren in theoretischem Zusammenhange steht. Horstmann.

Eine Bemerkung über Valenz, besonders mit Rücksicht auf die Definition von Helmholtz von H. E. Armstrong (*Philos. Mag.* 25, 21). Helmholtz hat bekanntlich in seiner *Faraday Lecture* die Vermuthung ausgesprochen und begründet, dass die chemische Anziehung der Valenzen auf den elektrischen Ladungen der Atome beruhen. Diesen Gedanken aufnehmend sucht der Verfasser genauere Vorstellungen über das Wesen der Valenz auszubilden, wobei namentlich der Wechsel der Valenz, resp. die Bildung sog. Molecularverbindungen und die »*residual affinity*« erklärt werden sollen. Horstmann.

Ueber die Vierwerthigkeit des Sauerstoffs mit Bemerkungen über die wechselnde Valenz der Elemente und über den gegenwärtigen Stand des Valenzproblems von J. E. Heyes (*Philos. Mag.* 25, 221). Im Auszug nicht wieder zu geben, aber lesenswerth. Horstmann.

Eine Kältemischung von J. A. Bachmann (*Americ. Chem. Journ.* 10, 45). Die Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure, welche in der Grove'schen Batterie gebraucht worden war, bewirkt beim Vermischen mit Schnee oder klein geschlagenem Eis eine Temperaturerniedrigung von 30—32° C., wenn auf 100 ccm Säure 280 bis 340 g Eis oder Schnee verwendet werden. Schertel.

Ueber Legirungen von Zink und Calcium von T. H. Norton und E. Twitschell (*Americ. Chem. Journ.* 10, 70—72). Nach der Methode von Caron wurde geschmolzenes, feingepulvertes Chlorcalcium mit Zinkspänen und kleinen Stücken Natrium im bedeckten Tiegel zum Schmelzen gebracht. Legirungen mit mehr als 6.36 pCt. Calcium konnten nicht erhalten werden. Das Metallgemisch war glänzend weiss und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft und in Wasser unveränderlich. Eine Legirung mit 2.28 pCt. Calcium, zeigte noch den Schmelzpunkt des Zinks, eine Legirung mit 5.44 pCt. Calcium dagegen schmolz erst bei etwa 640°. Schertel.

Die Constitution von Kupfer-, Zink- und Kupfer-Zinnlegirungen von A. P. Laurie (*Chem. Soc.* 1888, 104—106). Es wurden die elektromotorischen Kräfte bestimmt, welche auftreten, wenn in einem Jodkupferelemente die Legirung als der eine Pol einem Streifen reinen Kupfers als dem anderen Pole gegenübersteht. Sind die Legirungen blosse Mischungen zweier Metalle, so werden dieselben elektromotorischen Kräfte auftreten, als ob dem Kupfer nur Zink oder Zinn gegenüberständen. Sind dagegen in der Reihe der Legirungen eine oder mehrere vorhanden, welche bestimmte Atomverbindungen darstellen, die unter Wärmeentbindung entstanden sind, so wird bei der Auflösung und Zersetzung dieser Legirungen Wärme absorbirt werden und damit eine Schwächung der elektromotorischen Kraft stattfinden. Ein geringer Ueberschuss des einen Metalles z. B. des Zinks über das in einer solchen Verbindung herrschende Verhältniss wird dann durch eine sprungweise Erhöhung der elektromotorischen Kraft angedeutet werden. Unter den Zink-Kupferlegirungen scheint eine chemische Verbindung $CuZn_2$ zu existiren; aus den Kupfer-Zinnlegirungen trat deutlich die Verbindung Cu_3Sn hervor. Schertel.

Natürliches Antimonkupfer von A. Laist und T. H. Norton (*Americ. Chem. Journ.* 10, 60—62). Bei Mytilene in Kleinasien ist ein ausgedehntes Lager von Antimonkupfer aufgefunden worden. Das Mineral ist von silberähnlicher Farbe, spröde, ohne Anzeichen von Krystallisation oder Spaltbarkeit. Es besitzt eine Härte zwischen 4 und 5 und ist leichter schmelzbar als Natrolith. Die Analyse ergab 26.86 pCt. Sb und 73.37 pCt. Kupfer, woraus sich die Formel Cu_6Sb berechnet. (Das Mineral entspricht sonach dem als Algodonit bekannten Kupferarsenid Cu_6As. D. Ref.) Das specifische Gewicht des natürlichen Antimonkupfers ist 8.812, somit beträchtlich höher als das aus den Mischungsverhältnissen berechnete: 8.19. Die Verfasser benennen das Mineral nach dem Chemiker Horsford, früheren Professor an der Harvard-Universität, Horsfordit. Schertel.

Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure von B. Brauner und F. Tomitschek (*Journ. der phys.-chem. Gesellsch.* 1888, [1], 1—18). Da das Verhalten von Schwefelwasserstoff zu Arsensäurelösungen bis jetzt noch bei Weitem nicht aufgeklärt ist, so unternehmen die Verfasser eine Reihe von Versuchen, deren erster darin bestand, dass aus 100 ccm einer Arsensäurelösung, deren Gehalt 0.3 g As_2O_3 entsprach, das Arsen genau nach Bunsen (*Ann. Chem.* 192, 305) nach dem Verdünnen mit 50 ccm Wasser und Erwärmen auf 60° durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt und nach 24 Stunden als Pentasulfid, das durch Alkohol und Schwefelkohlenstoff ausgewaschen worden war, bestimmt wurde. Die Fällung war vollständig. Wurde aber eine gleiche Arsensäurelösung von 17°

mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so fiel wohl auch Arsenpentasulfid aus, wie durch eine besondere Analyse bestimmt wurde, aber selbst nach 48-stündigem Stehen blieben noch 2.25 pCt. Arsen in Lösung. In einer zweiten Versuchsreihe wurde das Verhalten der Arsensäure zu reducirenden Reagentien bestimmt. 50 ccm einer 0.5 g As_2O_3 entsprechenden Arsensäure wurden in einem geschlossenen konischen Kolben mit 100 ccm einer gesättigten Schwefligsäurelösung 20 Stunden lang auf 60° erwärmt und dann, wieder nach Bunsen, mit Schwefelwasserstoff gefällt. Alles Arsen war hierbei ausschliesslich als Trisulfid ausgefällt worden; die Reduction der Arsensäure war also vollständig. Wird durch eine wässrige Arsensäurelösung bei Zimmertemperatur oder noch besser bei einer etwas über 0° liegenden Temperatur ein nicht allzu langsamer Schwefelwasserstoffstrom geleitet, so wird die Flüssigkeit nach 5—15 Minuten opalescirend und milchig trübe und geht beim Filtriren ebenso trübe durchs Filter, auf dem nichts zurückbleibt. Diese Erscheinung lässt sich wohl, aller Wahrscheinlichkeit nach, durch den kolloidalen Zustand des unter diesen Bedingungen entstandenen Arsenpentasulfids erklären. Durch einen Zusatz von Säure oder einer Salzlösung oder auch nach längerem Stehen geht das kolloidale Pentasulfid in das gewöhnliche, sich niederschlagende, über. Weitere Versuche ergaben, dass beim Einwirken von Schwefelwasserstoff auf wässrige Lösungen von reiner Arsensäure bei zwischen 4° und 80° liegenden Temperaturen eine theilweise Reduction zu Arsenigesäure erfolgt und zugleich mit dem Pentasulfid auch Arsentrisulfid ausfällt, dessen Menge 13.44—15.24 pCt. der Gesammtsulfide beträgt. Viel vollständiger ist die Reduction der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff, wenn die Fällung in Gegenwart von Salmiak ausgeführt wird, indem hierbei bis zu 56.75 pCt. des Arsens in As_2S_3 übergehen. Dasselbe bedingt auch eine Temperaturerhöhung, aber wenn unter den beiden zuletzt genannten Bedingungen die Reduction vollständiger ist, so wird dabei viel weniger Arsen ausgefällt, als bei Anwendung reiner Arsensäure. In der letzten Versuchsreihe wurden 50 ccm der mit ebenso viel Wasser vermischten Arsensäurelösung mit 20 ccm starker Salzsäure und bei 17° mit Schwefelwasserstoff gefällt. Nach 24 Stunden war noch nicht alles Arsen ausgefällt, aber der Niederschlag erwies sich als Pentasulfid. Salzsäure verhindert also die Reduction der Arsensäure. Ist jedoch der Schwefelwasserstoff in sehr geringer Menge vorhanden, so fällt selbst in Gegenwart von Salzsäure ein Theil des Arsens als Trisulfid aus. Die Resultate der angedeuteten Versuchsreihen lassen sich folgendermassen zusammenfassen. Beim Einwirken von Schwefelwasserstoff auf wässrige Lösungen von Arsensäure oder saure Lösungen von Arsensäure oder saure Lösungen von Arsensäuresalzen bildet sich, unter sonst gleichen Bedingungen, desto mehr Arsenpentasulfid, je mehr Salzsäure vorhanden, je grösser die

Menge des Schwefelwasserstoffes und je niedriger die Temperatur ist. Vom Arsentrisulfid entsteht, zugleich mit sehr feinem Schwefel, desto mehr, je weniger Salzsäure und Schwefelwasserstoff vorhanden und je höher die Temperatur ist. Die freie Arsensäure wird, namentlich in Gegenwart von Salmiak leichter reducirt, als saure Lösungen von Arsensäuresalzen. Die ausschliessliche Entstehung von Arsentrisulfid aus Arsensäure ist viel schwerer zu erreichen, d. h. wenn sie überhaupt erreichbar ist, als die von Arsenpentasulfid. In den analytischen Lehrbüchern müsste es in Bezug auf die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure heissen; dass bei schnellem Einleiten des Gases in Gegenwart von freier Salzsäure und beim Erwärmen die Arsensäure vollständig als Arsenpentasulfid gefällt wird. Bei langsamen Durchleiten von Schwefelwasserstoff findet neben diese Hauptreaction noch eine in zwei Phasen verlaufende Nebenreaction statt, indem ein Theil der Arsensäure unter Schwefelausscheidung sich zu Arsenigersäure reducirt, aus der dann das Trisulfid gefällt wird. Quantitativ lässt sich das Arsen nur als Pentasulfid bestimmen, nur müssen dabei die von Bunsen vorgeschriebenen Bedingungen (l. c.) streng eingehalten werden. Warum in einigen Fällen sich das Pentasulfid und in anderen wieder das Arsentrisulfid niederschlägt, bleibt immer noch unaufgeklärt. Jawein.

Darstellung und Eigenschaften von Verbindungen des Fluorkaliums mit 2 und 3 Mol. Fluorwasserstoff von H. Moissan (*Compt. rend.* 106, 547—549). Eine Verbindung KF . 3HF lässt sich darstellen, 1) indem man 5—6 g Fluorwasserstofffluorkalium in 10 g wasserfreier Flusssäure löst, die Flüssigkeit —23° abkühlt und die dabei ausgeschiedenen Krystalle absaugt und abpresst, oder 2) indem man Fluorwasserstofffluorkalium und Flusssäure in den jener Formel entsprechenden Mengen unter Vermeidung starker Erwärmung mischt und im geschlossenen Platintiegel auf 85° erhitzt. Die klare Flüssigkeit erstarrt alsdann bei ca. 68° zu verfilzten Nadeln von KF.3HF. Das Salz ist hygroskopisch, giebt in feuchter Luft Flusssäure ab, zersetzt sich in Wasser gebracht unter Erzeugung von Kälte, zerfällt beim Erhitzenin Fluorkalium und Flusssäure und wirkt auf krystallisirtes Silicium unter Feuererscheinung. Auf analoge Weise kann KF . 2HF bereitet werden; es ist bei 105° flüssig und erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse, welche ähnliche Eigenschaften wie die vorangehende Verbindung zeigt. Gabriel.

Ueber ein neues Hydrat der Molybdänsäure von A. Vivier (*Compt. rend.* 106, 601—602). Ausser dem bekannten gelben Molybdänsäurehydrat $MoO_3 + 2H_2O$ ist ein Hydrat mit $1H_2O$ beschrieben worden, welches von Ullik einmal und nicht ganz rein erhalten worden ist durch Vermischen von 1 Mol. Magnesiummolybdat mit

2 Mol. Salpetersäure. Verfasser hat ein solches Hydrat mit 1 Mol. Wasser in farblosen, anscheinend hexagonalen Krystallen dargestellt, indem er das gelbe Hydrat mit einer Mischung aus gleichen Theilen Wasser und salpetersaurer Ammoniummolybdatlösung mehrere Tage lang auf 50—60° erhitzte. Das nämliche Hydrat wurde mehrmals als Abscheidung in der bekannten Molybdatlösung beobachtet.

Gabriel.

Ueber eine neue Oxydationsstufe des Thalliums (Vorläufige Mittheilung) von A. Piccini (*Gazz. chim.* 17, 1887, 450—452). Bekanntlich entsteht eine tief rothviolette Lösung, wenn man Thalliumtrihydrat in Kalilauge suspendirt und Chlor einleitet. Diese Lösung enthält nach Carstanjen wahrscheinlich das Kaliumsalz einer Thalliumsäure. Dieselbe Lösung wird erhalten, wenn man 30 pCt. Kalilauge elektrolytisch zersetzt, indem man als positive Elektrode ein Thalliumstäbchen anwendet. Zur Darstellung des entsprechenden Thalliumoxydes selbst wurde folgendermaassen verfahren: zunächst wurde eine grosse Menge der violetten Lösung hergestellt, indem man zu einer 8 pCt. Kaliumhypochloridlösung den vierten Theil Aetzkali und eine geringe Menge gereinigten Thallosulfates hinzufügte. Nach langem digeriren bei ca. 100° erhielt man eine violette Flüssigkeit und eine grosse Menge von Thalliumtrioxyd; man lässt absetzen, zieht mit dem Heber ab und entfernt durch vorsichtigen Zusatz von Baryumnitrat die Schwefelsäure und die im Kali enthaltene Kohlensäure. Durch erneuten Zusatz von Baryumnitrat erhält man einen violetten Niederschlag, der das Thallium in der gewünschten Oxydationsstufe enthält. Da trotz aller Vorsicht in dem Product das Thallium und Baryum nicht in einem constanten Verhältniss enthalten war, so hat sich der Verfasser begnügt, das Verhältniss des Thalliums zum Sauerstoff nach zwei später zu beschreibenden Methoden zu bestimmen und theilt nach ihnen der Thalliumsäure die Formel TlO_2 zu. Die Existenzfähigkeit einer derartigen Verbindung ist in mehrfacher Beziehung interessant; einmal würde sie eine neue Analogie des Thalliums mit dem Blei herstellen und dann könnte sie Veranlassung geben das Thallium aus der III. Gruppe des Mendelejeffschen Systems zu rücken. In letzterer Beziehung hebt der Verfasser aber hervor, dass man es in der Verbindung TlO_2 mit einem Oxyd des Wasserstoffsuperoxydtypus zu thun hat. (Ueber diesen Punkt siehe auch *diese Berichte* XVIII, R. 255.)

Dennstedt.

Weiteres über die der Pertitansäure entsprechenden Verbindungen von A. Piccini (*Gazz. chim.* 17, 479—486). In einer früheren Mittheilung (*diese Berichte* XVIII, R. 697) beschrieb der Verfasser das Baryumfluoroxypertitanat $TiO_2Fl_2 . BaFl_2$ als einen flocki-

gen amorphen Niederschlag; er fügt jetzt hinzu, dass unter gewissen noch nicht mit Sicherheit erforschten Bedingungen auch ein schweres krystallinisches Salz gebildet wird, dem wahrscheinlich die Formel $2(TiO_2Fl_2)3BaFl_2$ zukommt. Wie schon früher erwähnt, verliert das amorphe Baryumfluoroxypertitanat bei längerem Erhitzen ca. 20 pCt. seines Gewichts und verwandelt sich in eine weisse Masse, welche die Elemente des neutralen Baryumtitanats enthält $BaO . TiO_2$. Wird jedoch das Erwärmen vorsichtig bei 150—160° und im luftleeren Raum vorgenommen, so entweicht nur Sauerstoff und es bleibt ein weisser oder kaum grau gefärbter Rückstand. Die quantitativ ausgeführten Operationen stellen folgende Spaltung fest: $TiO_2Fl_2 . BaFl_2 = TiOFl_2 . BaFl_2 + O$. Es blieb festzustellen, ob man es in dem Rückstand mit einem Gemisch $2(TiOFl_4Ba) = TiO_2 + TiFl_4 + 2BaFl_2$ oder mit einem Fluoroxysalz dem gewöhnlichen Grenzwerthe TiX_4 entsprechend also $TiOFl_2 . BaFl_2$ zu thun habe. Die leichte Löslichkeit der Verbindung in verdünnten Säuren spricht für die zweite Auffassung und somit für einen Uebergang zu einer neuen Reihe von normalen Fluorverbindungen des Titans $TiOFl_2 . nA$, von welchen bis jetzt von keinem Elemente der Gruppe IV des periodischen Systems eine Analogie gefunden wird. Das Baryumfluoroxypertitanat wird durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und wenn man die Operation sorgfältig ausführt, so erhält man schliesslich eine gelbe Flüssigkeit, die weder durch Schwefelsäure noch durch Baryumsalze getrübt wird und nur die Elemente der Fluoroxypertitansäure $TiO_2Fl_2 . 2HFl$ enthält. Sowohl die Farbe der Lösung, als auch die verschiedenen Reactionen stehen im Einklang mit der Annahme einer Titanverbindung der Form TiX_6, welche der Verfasser an anderer Stelle »extralimit« genannt hat. Aus der Lösung wird durch die kohlensauren Alkalien unter Aufbrausen Titanperoxyd gefällt. Sorgfältig mit Kali abgesättigt und umgerührt giebt sie einen krystallinischen Niederschlag von Kaliumfluoroxypertitanat ($TiO_2Fl_2 . 2KFl$). Mit Ammoniak abgesättigt und im Vacuum verdunstet erhält man wohl ausgebildete Krystalle wahrscheinlich des normalen Ammoniumfluoroxypertitanats ($TiO_2Fl_2 . 2NH_4Fl$), während man durch Hinzufügen von Ammoniumfluorid zu der mit Ammoniak übersättigten Lösung einen krystallinischen Niederschlag des octaëdrischen Ammoniumfluoroxypertitanats ($TiO_2Fl_2 . 3NH_4Fl$) erhält. Es ist das erste Mal, dass man eine ganze Reihe von Derivaten eines Oxydes des Wasserstoffsuperoxydtypus erhält und es fällt somit die auch von Mendelejeff aufrecht erhaltene Annahme, dass derartige Verbindungen bei der Classificirung der Elemente nicht in Betracht gezogen werden dürfen. Von dem Zirkonium analoge Verbindungen herzustellen ist dem Verfasser nicht gelungen.

Deanstedt.

Ueber die im Erdboden stattfindende Umwandlung der Nitrate in organische Stickstoffverbindungen von Berthelot (*Compt. rend.* 106, 638—641). Verfasser zeigt, dass der Gehalt an »organischem« unlöslichem Stickstoff in einem mit Salpeter versetzten Erdboden zunimmt, gleichgültig ob auf letzterem Pflanzen wachsen oder nicht. Hieraus folgt, dass wenn die Pflanzen den Stickstoff aus Nitraten in sich aufnehmen, der Stickstoff zuvor oder gleichzeitig im Erdboden in organische Stickstoffverbindungen übergeht und zwar durch den Einfluss chemischer Vorgänge oder gewisser Mikroben. Letztere sind vielleicht identisch mit denjenigen Mikroben, welche die Aufnahme von atmosphärischem Stickstoff seitens des Erdbodens bewirken, wenn keine Nitrate vorhanden sind. Den bei diesen Vorgängen thätigen Mikroben stehen die nitrificirenden Mikroben gegenüber, welche Ammoniak und die organischen Stickstoffverbindungen des Bodens in Salpetersäure überführen. Gabriel.

Untersuchungen über die Oxydation der Abfallstoffe von J. H. Long (*Americ. chem. Journ.* 10, 27). Der Kanal, welcher bei Chicago beginnend den Michigansee mit dem Illinoisflusse verbindet, nimmt einen Theil der Abfallwässer der Stadt auf und führt dieselben nach dem Illinois. An verschiedenen, mehrere Meilen von einander entfernten Stellen dieses Rinnsals, zwischen welchen keine verdünnten Zuflüsse einmünden, wurden im Sommer 1886 wöchentlich Wasserproben genommen und untersucht. Es verschwinden auf der Strecke zwischen Bridgeport nach Lockport auf 1 Meile Länge 1.44 pCt. freies Ammon 1.52 pCt. Albuminoidammon berechnet auf die bei Bridgeport vorhandene Menge. Zwischen Lockport und Joliet verschwinden auf je 1 Meile 8.06 pCt. freies Ammon und 9.75 pCt. Albuminoidammon berechnet auf die bei Lockport mitgeführten Mengen. Das Gefälle ist auf der ersteren Strecke ein sehr geringes. Im Winter ist die Oxydation eine weit langsamere. Schertel.

Ein neuer Apparat für fractionirte Destillation von T. H. Norton und A. H. Otten (*Americ. Chem. Journ.* 10, 62—69). Dieser Apparat, bei welchem im Gegensatze zu den Apparaten von Hempel und Linnemann die aufsteigenden Dämpfe durch die zurücklaufende Flüssigkeit nicht gewaschen werden, aber auf ihrem aufwärtssteigenden Wege eine verhältnissmässig stärkere Abkühlung erfahren, steht nach den mitgetheilten Versuchen hinter den bisher gebräuchlichen bezüglich des Nutzeffektes nicht zurück, bietet aber auch keine Vortheile. Die sehr zerbrechliche Vorrichtung kann ohne Zeichnung nicht verdeutlicht werden. Schertel.

Organische Chemie.

Ueber *p*-Nitrosodiphenylamin von Massuo Ikuta (*Ann.* **248**, 272—289). Verfasser hat aus dem von O. Fischer und E. Hepp (*diese Berichte* XIX, 2994, vergl. auch ebend. XX, 1247) beschriebenen *p*-Nitrosodiphenylamin folgende Derivate dargestellt. Durch gelindes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid geht die Nitrosobase in *p*-Nitrosodiphenylacetylamin, $C_6H_5N(C_2H_3O).C_6H_4.NO$, über, welches mit Ligroïn aus dem Reactionsproduct extrahirt wird, rothe Prismen vom Schmp. 97° dargestellt und sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol, schwerer in Ligroïn, wenig in Wasser löst. *p*-Nitrosodiphenylnitrosamin, $C_6H_5N(NO).C_6H_4.NO$, fällt in gelbgrünen Blättern vom Schmp. 98° aus, wenn man eine Lösung von 11 Th. *p*-Nitrosodiphenylamin in ca. 70 Th. Alkohol und 8 Th. concentrirter Salzsäure allmählich mit 4 Th. Natriumnitrit in 24 Th. Wasser unter Kühlung versetzt; die Substanz ist sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol etc. löslich. — Verhalten des *p*-Nitrodiphenylamins gegen Reagentien: 1. Natronlauge: erst nach stundenlangem Kochen tritt Spaltung in Nitrosophenol und Anilin ein; 2. kochende verdünnte Schwefelsäure bewirkt ebenfalls Spaltung; 3. durch alkoholisches Kali bei 120—150° oder leichter durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird *p*-Amidodiphenylamin (Schmp. 66°) gebildet. Letztere Base giebt, wenn man sie in verdünnter Schwefelsäure suspendirt und dann mit Alkalinitrit behandelt, Diazodiphenylaminsulfat, $C_6H_5.NHC_6H_4N_2HSO_4$, welches aus heissem Wasser in goldgelben Nadeln anschiesst, selbst beim Kochen seiner Lösung kaum zersetzt wird, oberhalb 120° sich zersetzt und in wässeriger Lösung mit Phenolen rothe Azofarbstoffe liefert. 4. Durch überschüssige salpetrige Säure wird das Nitrosodiphenylamin nicht in das oben erwähnte Nitrosodiphenylnitrosamin, sondern in das vorher genannte Diazodiphenylaminsulfat übergeführt nach der Gleichung: $C_6H_5.NHC_6H_4.NO + H_2SO_4 + 3HNO_2 = C_6H_5NHC_6H_4.N_2.HSO_4 + 2HNO_3 + H_2O$. — Azopheninbildungen aus Nitrosodiphenylamin. Aus 100 g Nitrosodiphenylamin, 400 g Anilin und 100 g Anilinchlorhydrat wurden durch Erhitzen auf 70° 150 g reines Azophenin gewonnen (vergl. O. Fischer und Hepp l. c.); dass bei dieser Reaction der Nitrosokörper nicht lediglich als Oxydationsmittel wirkt (vergl. Witt, ebend. 20, 1538), sondern dass der Process im

Sinne der Gleichung $2C_6H_4\langle{}^{N\,C_6H_5}_{N}{}^{O} + 4C_6H_5NH_2 = NH_3 + H_2O$ $+ C_6H_5NHC_6H_4.NH_2 + C_{36}H_{29}N_5$ (Azophenin) verläuft, dafür spricht die Beobachtung des Verfassers, dass man Tetrabromazophenin, $C_{36}H_{25}Br_4N_5$, erhält, wenn man 1 Th. salzsaures Nitrosodiphenylamin mit 5—6 Th. *p*-Bromanilin 4—5 Stunden auf ca. 80° erhitzt; der dabei ausgeschiedene rothe Körper wird nach dem Auskochen mit Wasser und Alkohol aus Xylol umkrystallisirt und schmilzt bei 243°. Ein Azophenin, (wahrscheinlich $C_{40}H_{41}N_5$) vom Schmp. 238° lässt sich aus *p*-Nitrosodiphenylamin und *p*-Toluidin bereiten. — *p*-Chlordiphenylamin wird erhalten, wenn man das oben erwähnte Diazodiphenylaminsulfat (1 Th.) allmählich in 100 Th. einer 10procentigen Kupferchlorürlösung einträgt, das entstandene grüne, bald erstarrende Oel mit Aether aufnimmt, dann in holzgeistiger Lösung mit Thierkohle kocht und darauf Wasser zusetzt; es scheiden sich lange Nadeln vom Schmp. 74° ab, welche nicht in Wasser, leicht in Alkohol etc. löslich sind. Die Chlorbase geht in *p*-Chlordiphenylnitrosamin über, wenn man sie in alkoholisch-salzsaurer Lösung mit 1 Mol. Natriumnitrit allmählich versetzt; der Nitrosokörper krystallisirt aus Ligroïn in vierseitigen gelben Tafeln vom Schmp. 88° und lagert sich, in ätherischer Lösung mit alkoholischer Salzsäure stehen gelassen, allmählich in das salzsaure Salz des *p*-Nitrosochlordiphenylamins um; die daraus abgeschiedene Base bildet (aus Benzol) grüne resp. (aus Alkohol) blaue Blättchen vom Schmp. 158—159°, löst sich in Alkohol etc. und giebt ein chlorhaltiges Azophenin in rothen, bei 230° schmelzenden Blättchen, wenn man sie mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 70—80° erwärmt. (Vergl. auch d. folg. Ref.) Gabriel.

Zur Kenntniss aromatischer Nitrosobasen von Leonhard Wacker (*Ann.* 243, 290—307). Vorliegende Arbeit lehnt sich ebenso wie die vorangehende und die folgende an die Untersuchungen von O. Fischer und E. Hepp (*diese Berichte* XIX, 2991 und XX, 1247) an, welche gefunden haben, dass sich aromatische Nitrosamine durch alkoholische Salzsäure in *p*-Nitrosobasen umlagern.

1. Das Nitrosamin des *n*-Propylanilins, welches durch Zusatz von Natriumnitrit zu einer salzsauren Lösung des Propylanilins erhalten und durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden kann, besitzt gelb-braune Farbe; in 2 Th. Aether gelöst und mit 4 Th. salzsäuregesättigtem Alkohol 2 Stunden gelassen, verwandelt es sich in hellgelbe Krystalle von salzsaurem *p*-Nitroso-*n*-propylanilin, $C_9H_{12}N_2O$. Die daraus abgeschiedene freie Base krystallisirt aus wässerigem Alkohol in stahlblauen Nadeln vom Schmp. 59° und giebt

mit Salzsäure und Natriumnitrit behandelt *p*-Nitrosopropylanilinnitrosamin, $C_9H_{11}N_3O_2$, in hellgrünen Nadeln oder Säulen vom Schmp. 69°, welche nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Propylphenylendiamin, $NH_2 . C_6H_4 . NHC_3H_7$, wird erhalten, wenn man eine Lösung von *p*-Nitrosopropylanilinchlorhydrat in angesäuerte Zinnchlorürlösung einträgt, die Lösung mit Natron übersättigt, mit Aether ausschüttelt, die Aetherschicht mit Pottasche trocknet und mit alkoholischer Salzsäure versetzt; dabei fällt das salzsaure Salz der neuen Base als weisse amorphe Masse aus; die Lösung der letzteren giebt nach Uebersättigen mit Pottasche die freie Base an Aether ab; letztere bildet farblose, an der Luft sich röthende Blättchen und siedet bei 281° (uncorr.); ihr Chlorhydrat, $C_9H_{14}N_2 . 2HCl$, krystallisirt in Tafeln. Durch Kochen mit Natronlauge wird *p*-Nitrosopropylanilin in *p*-Nitrosophenol und Propylamin zerlegt. — In analoger Weise werden dargestellt

2. *p*-Nitroso-*i*-butylanilin, aus Alkohol stahlblaue, derbe Krystalle vom Schmp. 93—94°; das Chlorhydrat stellt hellgelbe Nadeln dar; die Base zerfällt durch kochende Natronlauge in Nitrosophenol und *i*-Butylamin, *p*-Nitroso-*i*-butylanilinnitrosamin krystallisirt in hellgrünen Blättchen aus wässerigem Alkohol. *i*-Butylphenylendiamin krystallisirt aus Aether resp. Benzol und Ligroïn in Blättchen vom Schmp. 39° und ist destillirbar.

3. Das Nitrosamin des *α*-Dinaphtylamins scheidet sich ab, wenn man die essigsaure Lösung der Base mit Natriumnitrit versetzt. Das Nitrosamin geht in ätherischer Lösung durch alkoholische Salzsäure innerhalb 3—4 Stunden in grüne Krystalle von salzsaurem Nitroso-*α*-dinaphtylamin über; die daraus durch Ammoniak abgeschiedene Base krystallisirt aus wässerigem Alkohol in dunkelrothen Nadeln vom Schmp. 169°, ist nicht in Wasser, leicht in Chloroform, Aether, warmem Alkohol und Benzol löslich, geht in alkoholischer Lösung durch Zinnchlorür oder Schwefelammonium in Amido-*α*-dinaphtylamin, (wachsgelbe Krystalle, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, schwer in Ligroïn und Petroläther löslich) über und zerfällt durch kochende, verdünnte Schwefelsäure in *α*-Nitroso-*α*-naphtol und *α*-Naphtylamin. In analoger Weise wird

4. Nitrosophenyl-*α*-naphtylamin von Fischer und Hepp (*diese Berichte* XIX, 2194) durch Reduction in *α*-Amidophenylnaphtylamin, $C_{16}H_{14}N_2$, (aus Benzol in Blättchen, aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 148°) und durch kochende verdünnte Schwefelsäure in *α*-Nitrosonaphtol und Anilin verwandelt: hierdurch ist die Stellung der Nitrosogruppe im Ausgangsmaterial ermittelt. (Vergl. die folg. Arbeit.)

Gabriel.

Ueber einige aromatische Nitrosobasen von E. Kock (*Ann.* **248**, 307—313. Vergl. die beiden vorangehenden Arbeiten). Aethyl-*o*-toluylendiamin, $C_9H_{14}N_2$, durch Reduction des *p*-Nitrosoäthyl-*o*-toluidins von Fischer und Hepp (*diese Berichte* XIX, 2994) erhalten, siedet im Wasserstoffstrom bei 264° (corr.), ist ein an der Luft dunkelndes Oel und bildet ein bei 124° schmelzendes, zerfliessliches Chlorhydrat, $C_9H_{14}N_2.2HCl$. — *p*-Nitrosomethyl-*o*-toluidin, aus dem *o*-Tolylmethylnitrosamin durch alkoholische Salzsäure gewonnen (vergl. oben), bildet moosgrüne Blättchen (aus Benzol) vom Schmp. 151°, zerfällt durch kochende Natronlauge in Methylamin und *p*-Nitroso-*o*-kresol, geht durch Oxydation mit Chamaeleon in *p*-Nitromethyl-*o*-toluidin (aus Benzol grüngelbe Nadeln vom Schmp. 134°) über, liefert in saurer Lösung mit Natriumnitrit Blättchen vom Schmp. 161°, welche anscheinend keine Nitroso- sondern Nitroverbindungen sind, und giebt mit Naphtolen violette Farbstoffe. — *p*-Nitroso-α-äthylnaphtylamin, $C_{12}H_{12}N_2O$, aus dem entsprechenden Nitrosamin bereitet, ist ein brauner Niederschlag, krystallisirt aus Benzol, löst sich leicht in Alkohol und Chloroform, nicht in Ligroïn, schmilzt bei 133° unter Zerfall, bildet ein Hydrochlorat, $C_{12}H_{12}N_2O.HCl$, in olivengrünen Nadeln, ein Pikrat, $C_{18}H_{15}N_5O_8$, in citronengelben, schwerlöslichen Blättchen vom Schmp. 174° (unter Zerfall) und ein Natriumsalz, $C_{12}H_{13}N_2O_2Na$ (atlasglänzende Schuppen, schwer in Natronlauge, leicht in Wasser, Alkohol und Holzgeist löslich), lässt sich sehr leicht in α-Nitroso-α-naphtol und Aethylamin spalten und durch Zinnchlorür zur Aethyl-α-naphtylendiamin reduciren. Die letztgenannte Base zu isoliren, misslang zwar in Folge ihrer leichten Zersetzbarkeit, doch wurde ihr Chlorhydrat, $C_{12}H_{14}N_2.2HCl$ (rosafarbene Blättchen vom Schmp. 152°), und ihr Pikrat (rothbraune Nadeln vom Schmp. 180°) isolirt.

Gabriel.

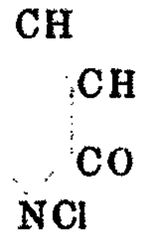
Ueber die Bildung von Lävulinsäure, eine Reaction aller wahren Kohlehydrate von C. Wehmer und B. Tollens (*Ann.* **248**, 314—334). Um die von Kent und Tollens (*Ann.* **227**, 228) aufgestellte Vermuthung, dass die Bildung von Lävulinsäure eine charakteristische Eigenschaft der Kohlehydrate[1]) ist, welche zur Erkennung der letzteren dienen kann, zu begründen, haben Verfasser eine Reihe von Substanzen auf ihr Verhalten gegen 20procentige Salzsäure bei 20stündigem Erhitzen auf 100° geprüft und dabei folgendes beobachtet. — 1. Sämmtliche untersuchten unzweifelhaften Kohlehydrate

[1]) Durch frühere Untersuchungen ist die Entstehung von Lävulinsäure aus Rohrzucker, Dextrose, Lävulose, Inulin, Stärke, Gummiarabicum, Filtrirpapier, Tannenholz, Carapheenmoos, Lävulin, Milchzucker, Galactose, Raffinose und Irisin nachgewiesen.

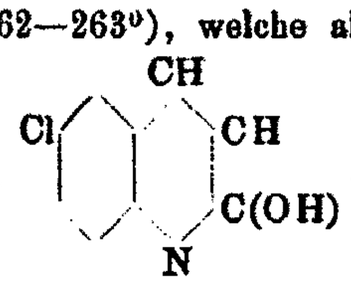
haben Lävulinsäure ergeben, ebenso das Glycosid Salicin; Amygdalin und Sorbose gaben kein unzweifelhaftes Resultat[1]). — 2. Stoffe, welche ihrer Constitution nach nicht zu den Kohlehydraten gehören (Isosaccharin, Phloroglucin, Santonin, Piperinsäure) lieferten keine Lävulinsäure. — 3. Inosit verhielt sich ebenso, ist also kein Kohlehydrat. — 4. Aus Carmin, Gerbsäure (Tannin) Elastin, Caseïn und Fibrin liess sich keine Lävulinsäure erhalten, sie liefern also bei der Spaltung mit Salzsäure wenig oder gar kein Kohlehydrat. — 5. Aus Chondrin (Rippenknorpel) wurde Lävulinsäure erhalten; dies entspricht dem Vorkommen von Kohlehydrat in demselben. — 6. Normaler Harn enthält keine erheblichen Mengen Kohlehydrat. — 7. Ueber Methylenitan (Formose) vergl. d. folg. Ref. Gabriel.

Ueber das Verhalten des Methylenitans (der sog. Formose von Loew) beim Erhitzen mit Säuren von C. Wehmer und B. Tollens (*Ann.* **243**, 334—342). Verfasser haben die nach Loew (*diese Berichte* XIX, Ref. 343) aus Formaldehyd und Kalk dargestellte Formose analysirt und Zahlen gefunden, welche zwischen den für $C_6H_{10}O_5$ und $C_6H_{12}O_6$ berechneten Werthen liegen; die Zahlen passen natürlich ebensogut auf kohlenstoffärmere Körper, wie $C_3H_6O_3$, $C_4H_8O_4$, $C_5H_{10}O_5$, welche mehr oder weniger Wasser verloren hätten. Durch Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure liess sich aus der Formose keine Lävulinsäure erhalten; Formose ist demnach kein Kohlehydrat (siehe das vorang. Ref.; vergl. dagegen Loew, *diese Berichte* XX, 141 und 3039). Gabriel.

Ueber das Verhalten des Chinolins und seiner Derivate gegen unterchlorige Säure von Alfred Einhorn und Richard Lauch (*Ann.* **243**, 342—362). 1. Chinolin. Zur Gewinnung der von dem Verfasser beschriebenen Verbindung C_9H_6NOCl, Pseudochlor-

carbostyril  vom Schmelzpunkt 112°, lässt man zweckmässig 50 g Chinolin in eine siedendheisse Lösung von 150° Borsäure in 400 g Wasser eintropfen, trägt die Flüssigkeit in 10 l Wasser ein, und fügt ca. 2 l Chlorkalklösung (aus 1 Th. Chlorkalk und 5 Th. Wasser) hinzu; über Nacht scheidet sich der neue Chlorkörper meist

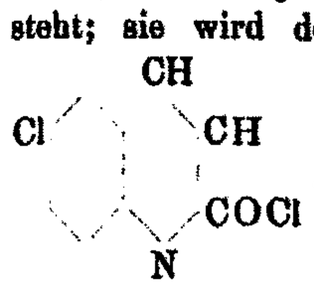
[1]) Da die entstehende Lävulinsäure nur einen Bruchtheil der zersetzten Substanzen ausmacht und nur unvollständig isolirt werden kann, so verwahren sich Verfasser ausdrücklich gegen definitive Schlüsse darüber, ob sich sehr geringe Mengen Lävulinsäure z. B. aus Eiweiss etc. bilden. Ein Kohlehydrat, Glycosid etc. giebt dagegen leicht erhebliche Mengen Lävulinsäure.

rein aus. Die Verbindung löst sich in kalten Alkalien und kann daraus durch Kohlensäure unverändert wieder abgeschieden werden; hatte man aber die Lösung einige Zeit gekocht, so wird durch Kohlensäure Carbostyril niedergeschlagen. Umgekehrt kann man aus dem Carbostyril den chlorhaltigen Körper erzeugen, indem man in eine mit Hypochlorit versetzte, alkalische Carbostyrillösung Kohlensäure einleitet. Der Chlorkörper wird durch Phosphorpentachlorid in Py-1-Chlorchinolin, durch Zinkäthyl, Quecksilberäthyl, Natriummalonsäureester, Anilin, Phenylhydrazin oder Cyankalium in Carbostyril übergeführt; dagegen verwandelt er sich in absolut alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur unter plötzlicher, heftiger Reaction in eine isomere Verbindung, C_9H_6NOCl (aus Alkohol oder Eisessig in Nadeln vom Schmp. 262—263°), welche als das Carbostyril der *b*3-Chlorchinolins, 

, aufzufassen ist. Die neue Verbindung giebt ihr Chlor beim Behandeln mit Silberoxyd, Schwefligsäure, sowie Zinkstaub und Eisessig nicht ab und bildet ein schön krystallisirtes Kalisalz; die Stellung des Chloratoms ergiebt sich aus den Beobachtungen, dass die Verbindung erstens auch aus dem *b*3-Chlorchinolin dargestellt werden kann, und zweitens bei der Oxydation mit 1 proc. Chamäleonlösung in dasselbe Chlorisatin (gelbrothe Nadeln aus Alkohol, Schmp. 247—248°) übergeht, welches aus dem *b*3-Chlor-py-1-Oxychinolin herstellbar ist (s. unten). Die nämliche Umwandlung des bei 112° schmelzenden in den bei 262—263° schmelzenden Körper läst sich auch mit Hülfe einer Reihe von anderen Lösungsmitteln bewerkstelligen, sie vollzieht sich ferner beim Schmelzen der Substanz und tritt sogar im festen Zustand bei gewöhnlicher Temperatur ganz von selbst ein. Beim Umkrystallisiren aus Essigester wurde unter Umständen überdies noch eine neue Modification (silberglänzende Krystalle vom Schmp. 206°) der Verbindung C_9H_6NOCl erhalten. — Die bei 112° und 262—263° schmelzenden Isomeren krystallisiren rhombisch.

2. *p*-Clorchinolin giebt in wässriger Lösung mit Chlorkalk behandelt Krystalle von $C_9H_5Cl_2NO$, welche Dimorphie zeigen, insofern sie aus Wasser oder Essigester umkrystallisirt in Nadeln vom Schmp. 145°, aus Eisessig dagegen in glänzenden Blättchen vom Schmp. 115° anschiessen. Erstere Modification ist die beständigere. Alle Versuche, die Verbindung $C_9H_5Cl_2NO$ in eine isomere überzuführen, wie das beim Pseudochlorcarbostyril so leicht gelingt (s. oben), blieben erfolglos; kocht man die Verbindung mit absolutem Alkohol, so wird sie allerdings verändert, aber nicht umgelagert, insofern das

oben erwähnte *p*-Chlorcarbostyril vom Schmp. 262—363° entsteht; sie wird desshalb als dessen Unterchlorigsäureester,



, aufgefasst. Behandelt man *p*-Chlorcarbostyril in alkalischer Lösung mit Natriumhypochlorit und leitet Kohlensäure ein, so fällt der nämliche Unterchlorigsäureester des *p*-Chlorcarbostyrils aus. Durch Chamäleon wird das *b*3-Chlorcarbostyril aus *p*-Chlorchinolin zu dem oben erwähnten *p*-Chlorisatin vom Schmp. 247—248° oxydirt.

3. *a*-Chlorchinolin vom Schmp. 38° (vergl. Freydl, *diese Berichte* XX, Ref. 723) giebt, wenn man es als Borat mit Chlorkalk behandelt, quantitativ den Unterchlorigsäureester des *a*-Chlorcarbostyrils, $C_9H_5NOCl_2$, welcher aus Eisessig in glänzenden Nadeln vom Schmp. 155° anschiesst, und durch Kochen mit Alkohol oder mit Alkalien in *a*-Chlorcarbostyril (glänzende Blättchen vom Schmp. 287°, krystallisirbar aus Alkohol oder Eisessig) übergeht.

4. Aus *b*3-Methylchinolin erhält man dagegen durch Behandeln mit Borsäure und Chlorkalk *b*3-Methyl-*ps*-chlorcarbostyril (aus Essigäther weisse Nadeln vom Schmp. 120.5°), welches sich beim Kochen mit Alkohol in ein alkoholschwerlösliches, bei 281° schmelzendes Isomeres (voraussichtlich ein im Benzolkern chlorirtes *ps*-Methylcarbostyril) umlagert und durch Kochen mit Natronlauge und darauf folgendes Einleiten von Kohlensäure *b*3-Methylcarbostyril (leichtlösliche, krystallinische Fasern vom Schmelzpunkt 228°) ergiebt. Wird letzteres in alkalischer Lösung mit Natriumhypochlorit und dann mit Kohlensäure behandelt, so scheidet sich *b*3-Methyl-*ps*-carbostyril aus. — Im Gegensatz zu den vorangehenden Chinolinen gaben orthosubstituirte Chinoline beim Behandeln mit unterchloriger Säure Dichlorsubstitutionsproducte: so wurde aus *o*-Chlorchinolin, Borsäure und Chlorkalk ein Trichlorchinolin (aus Eisessig Nadeln vom Schmp. 211°), aus *o*-Methylchinolin unter ähnlichen Bedingungen ein Dichlor-*b*1-methylchinolin (weisse, bei 275° schmelzende Nadeln aus Eisessig) und aus *o*-Oxychinolin in alkalischer Lösung durch Behandeln mit Natriumhypochlorit und Kohlensäure ein Dichlor-*o*-oxychinolin (?) (Nadeln vom Schmp. 180°) erhalten. Gabriel.

Zur Kenntniss der *p*-Methoxyphenylacrylsäure von Alfred Einhorn und Joseph P. Grabfield (*Ann.* 243, 362—378). *p*-Methoxyphenylacrylsäuremethylketon $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CO.$

CH_3 scheidet sich in hellgelben krystallinischen Massen ab, wenn man eine Mischung von 5 g Anisaldehyd, 11 g Aceton, 500 g Wasser und 50 g 10procentiger Natronlauge wiederholt durchschüttelt und 12 Stunden stehen lässt. Das in den üblichen Lösungsmitteln leicht lösliche Keton krystallisirt aus Aether in weissen, bei 73° schmelzenden Blättchen. Zur Ueberführung in die von Perkin (1877) beschriebene *p*-Methoxyphenylacrylsäure (Schmp. 171°) erwärmt man das Keton in einem gut verschliessbaren Kolben auf dem Wasserbade mit Natriumhypochloritlösung, bis alles Keton geschmolzen ist, und schüttelt unter fortgesetztem Erwärmen die Flüssigkeit so lange tüchtig durch, als noch Chloroform entweicht, kühlt sie dann ab und versetzt, um das ausgeschiedene Natriumsalz zu lösen, mit viel Wasser, filtrirt und scheidet die Säure mit Schwefligsäure ab. Die Säure ist in Alkohol, heissem Wasser und Eisessig ziemlich leicht, in Chloroform schwer löslich. Ihr Methyläther (Blättchen) schmilzt bei 89°. Durch Nitriren des Ketons mit Schwefelsäure, welche die berechnete Menge Salpetersäure enthält und auf 0° abgekühlt ist, erhält man ein Gemisch zweier Nitrokörper, von denen der eine *m*-Nitro-*p*-methoxyphenylacrylsäuremethylketon (gelbe Nadeln vom Schmp. 159°), isolirt wird, wenn man das Product mit wenig Essigäther ausschüttelt, das Ungelöste in Benzol aufnimmt, dann Ligroïn bis zur Trübung hinzusetzt und den sich bald bildenden Niederschlag abfiltrirt; derselbe Nitrokörper bildet sich, wenn 1 Mol. *m*-Nitro-*p*-methoxybenzaldehyd (s. unten) mit 1 Mol. Aceton in der 300fachen Wassermenge und der 10fachen Menge 10procentiger Natronlauge zusammengebracht wird. Das Nitroketon wird durch Natriumhypochlorit unter Entwickelung von Chlorpikrin zersetzt. — Durch Eintragen von *p*-Methoxyphenylacrylsäure in concentrirte, auf 0° gekühlte Salpetersäure erhält man: 1. *m*-Nitro-*p*-methoxyphenyläthylen $C_9H_9NO_3$ aus Alkohol in rhombischen, bei 88° schmelzenden Krystallen, leicht löslich in allen üblichen Lösungsmitteln, bildet ein gelbliches, leicht zersetzliches Dibromid vom Schmp. 78—79° und wird zu *m*-Nitroanissäure durch Chamäleon oxydirt; 2. Dinitro-*p*-methoxyphenyläthylen, $C_9H_8N_2O_5$, (aus Alkohol, gelbe, bei 162—163° schmelzende Nadeln, wird durch Chloroform, in welchem es schwerer löslich ist, vom Mononitroproduct getrennt) und 3. *m*-Nitro-*p*-methoxyphenylacrylsäure in einer Ausbeute von höchstens 10 pCt. Dieselbe Säure wurde deshalb auf anderem Wege und zwar wie folgt gewonnen. Durch Einträufeln von Anisaldehyd in eine gekühlte Mischung, welche aus der berechneten Menge Salpetersäure und der 20fachen Menge Vitriolöl besteht, wird *m*-Nitro-*p*-methoxybenzaldehyd bereitet, welcher aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 83.5° anschiesst und eine Phenylhydrazinverbindung $C_{14}H_{13}N_3O_3$ in gelben Tafeln vom Schmp. 130.5° liefert. Dieser Aldehyd (10 Th.) wird durch acht-

stündiges Erhitzen mit 14 Th. Essigsäureanhydrid und 6 g Natriumacetat bei 140—150° in *m*-Nitro-*p*-methoxyphenylacrylsäure übergeführt, welche man der Schmelze mit verdünntem Ammoniak entzieht und dann mit Schwefelsäure ausfällt. Die Säure ist schwer in Chloroform und Benzol, leicht in Aether, heissem Wasser und Alkohol löslich, schmilzt bei 140°, bildet einen Methyläther (Schuppen) vom Schmp. 125°, giebt mit Bromwasserstoff kein Additionsproduct, sondern geht, wenn man sie mit bromwasserstoffgesättigtem Aether auf 80—90° erwärmt, in den bei 100° schmelzenden Aethyläther der *m*-Nitro-*p*-methoxyphenylacrylsäure, und, wenn man sie mit bromwasserstoffgesättigtem Eisessig auf 100° erhitzt, in *m*-Nitro-*p*-oxyphenylacrylsäure (aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 198°; $C_7H_5NO_5K_2$ roth, krystallinisch) über. Auch letztere Säure addirt nicht Bromwasserstoff, sondern geht in ihren Aether (gelbe Nadeln vom Schmp. 108.5°) über, wenn man sie mit ätherischem Bromwasserstoff auf 80—90° erhitzt; dagegen bildet sie mit Brom in ätherischer Lösung ein Dibromid, $C_9H_7NO_5Br_2$, in Krystallen vom Schmp. 70—72°. In analoger Weise kann das Dibromid der *m*-Nitro-*p*-methoxyphenylacrylsäure, $C_{10}H_9NBr_2O_5$, (aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 178°) erhalten werden, welches durch wässriges Kali in *m*-Nitro-*p*-methoxyphenylbromacrylsäure, $C_{10}H_8NO_5Br$ (aus Alkohol Krystalle vom Schmp. 205°) und durch alkoholisches Kali in *m*-Nitro-*p*-methoxyphenylpropiolsäure, $C_{10}H_7NO_5$, (aus wässrigem Alkohol Nadeln vom Schmp. 135°) übergeht. Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinolin von G. v. Georgievicz (*Monatsh. f. Chem.* 8, 639—646). Im Anschluss an seine frühere Untersuchung (*diese Berichte* XX, Ref. 722) hat Verfasser folgendes beobachtet: 1. *o*-Chinolinsulfosäure geht beim Erhitzen mit englischer Schwefelsäure bei 240—300° glatt in die *p*-Chinolinsulfosäure über; dabei wird intermediär Chinolin abgespalten; 2. durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Chinolin wird zuerst bei 220° ortho-, dann bei 240—300° *p*-Chinolinsulfosäure und zwar nur diese beiden gebildet; 3. aus Cinchoninsäure erhält man durch acht- bis zehnstündiges Erhitzen mit 6—7 Th. englischer Schwefelsäure bei 290—300° ebenfalls die entsprechende *p*-Säure. — *p*-Chinolinsulfosäure krystallisirt monoklin. Gabriel.

Eine neue Reaction der Verseifungsproducte des Baumwollenöls, welche 1 pCt. dieses Oeles im Olivenöle aufzufinden gestattet von Ernest Millian (*Compt. rend.* 106, 550—551). 5 ccm der Fettsäuren aus Baumwollenöl, in 15 ccm Alkohol von 90° gelöst, werden mit einer Lösung von 0.06 g Silbernitrat in 2 ccm Wasser versetzt und einige Minuten lang gekocht; dabei reduciren die Säuren das Silbersalz und steigen, durch ausgeschiedenes Metall geschwärzt,

als breiige Masse an die Oberfläche. — Wenn man die aus Sesamöl abgeschiedenen, getrennten Fettsäuren mit dem gleichen Volumen zuckerhaltiger Salzsäure durchschüttelt, so färbt sich letztere blutroth; die Fettsäuren aus Olivenöl und anderen Oelen zeigen diese Reaction nicht; man kann auf diese Weise 1 pCt. Sesamöl im Olivenöl nachweisen, nur darf man nicht das Oelgemisch selber, sondern die daraus abgeschiedenen Fettsäuren zur Prüfung benutzen. Gabriel.

Ueber Spickeöl von R. Voiry und G. Bouchardat (*Compt. rend.* **106**, 551—553). Das untersuchte Oel zeigte sehr schwache Rechtsdrehung (1° 24′ für Natriumlicht in 0.10 m langer Schicht) und die Dichte 0.92 bei 0°. Bis jetzt wurden folgende Fractionen des Oeles untersucht: 1. Fraction 155—160°, ist sehr gering (10 g aus 5 K), hat die Formel $C_{10}H_{16}$, die Drehung + 24° 48′ in 0.10 m langer Schicht, bildet ein Chlorhydrat (Schmp. gegen 129°, $[\alpha]_D = -1°54'$) und scheint ein Gemisch zu sein; 2. Fraction 160—176° ist gering und offenbar ein Gemisch; 3. Fraction 176—180° beträgt mehr als $^1/_{10}$ des angewandten Oeles, zeigt $[\alpha]_D = +2°16'$ resp. + 1° 20° für die Antheile 176—178° resp. 178—180°, hat die Formel $C_{10}H_{18}O$ und erstarrt durch starkes Abkühlen zu einer nach dem Absaugen wenig über 0° schmelzenden Krystallmasse, welche mit Eucalyptol oder Cajeputol identisch ist. Dieses Product (Spicol) giebt mit Salzsäure die an feuchter Luft zerfliessliche Verbindung $2(C_{10}H_{18}O)HCl$, welche im Vacuum bei gelinder Wärme die Salzsäure wieder verliert, dagegen im zugeschmolzenem Gefäss freiwillig in Wasser und eine Mischung von Spicol und $C_{10}H_{16}.2HCl$ zerfällt. In Petroleumäther mit Brom versetzt liefert das Spicol eine zinnoberrothe Verbindung, welche von Wallach aus Cyneol dargestellt worden ist und ihm zufolge die Formel $C_{10}H_{18}OBr_2$ besitzt. Gabriel.

Einwirkung des Anilins auf Epichlorhydrin von Ad. Fauconnier (*Compt. rend.* **106**, 605—607). Nach Hörmann (*diese Berichte* XV, 1541) reagiren Anilin und Epichlorhydrin auf einander in den 3 Molekularverhältnissen 1:2, 1:1 und 2:1. Von den drei hierbei resultirenden Verbindungen hat der Verfasser nur die letztere und zwar wie folgt rein erhalten. 3 Mol. Anilin werden am Rückflusskühler auf 140° erhitzt und mit 1 Mol. Epichlorhydrin tropfenweise versetzt; das entstandene braune Oel wird in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, die Fällung mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und dann mit Salzsäure geschüttelt. Letztere lässt beim Verdunsten auf dem Wasserbade eine syrupöse, erstarrende Masse, welche aus Alkohol in farblosen Nadeln anschiesst. Die Verbindung ist salzsaures Dianilglycerin $[CH_2(NHC_6H_5).CH(NHC_6H_5).CH_2.OH]2HCl$, ist sehr leicht in Wasser, ziemlich

in Alkohol, nicht in Aether löslich, bräunt sich gegen 180°, erweicht bei 196° und schmilzt unter Zerfall bei 201—202°. Die freie Base, ein alkohol- und ätherlösliches, wasserunlösliches Oel, destillirt unter theilweisem Zerfall gegen 290° unter 10 mm Druck. Verfasser beschreibt das Verhalten des Chlorhydrates gegen Reagentien.

Gabriel.

Ueber Cinchonilin theilen E. Jungfleisch und E. Léger (*Compt. rend.* 106, 657—660) im Anschluss an ihre früheren Untersuchungen (*diese Berichte* XXI, Ref. 89) folgendes mit. Das Cinchonilin $C_{19}H_{22}N_2O$(= R) wird aus dem Dijodhydrat durch Natron abgeschieden, aus Aether umkrystallisirt, bildet grosse Prismen, schmilzt bei 130.4° (corr.), hat die Drehungen $[\alpha]_D = +53.22'$ resp. $+50.3'$ in 1 resp. $^1/_2$ pCt. alkoholischer Lösung, löst sich sehr wenig in Wasser (die Lösung reagirt alkalisch), reichlich in Holzgeist, Alkohol, Chloroform, Benzol, Aether, Aceton, reducirt Chamäleon in der Kälte, und bildet folgende, meist sehr wasserlösliche und schön krystallisirende Salze: $R.HCl + 3H_2O$ (Schmp. des entwässerten Salzes 226° unter Zerfall); $R.H_2PtCl_6 + H_2O$; $R.H_2AuCl_5 + {}^1/_2H_2O$; $R.HBr + 3H_2O$ (schmilzt wasserfrei gegen 228° unter Zerfall); $RHJ + H_2O$ (schmilzt wasserfrei gegen 221° unter Zerfall); $R.2HJ$; $R.CNHS + H_2O$; $R.CH_3J$ (Schmp. 235°); $R.C_2H_5J$; $R.C_2H_5Br$. Gabriel.

Oxydationsproducte der Hydrazocamphene von C. Tauret (*Compt. rend.* 106, 660—662). Versetzt man α-Hydrazocamphen (*diese Berichte* XX, Ref. 253, 285) in 1 procentiger Schwefelsäure mit Chamäleon, so scheidet sich eine blaue Fällung von $C_{40}H_{64}N_4O_8$ aus, deren Bildung durch die Gleichung: $2C_{20}H_{34}O_2O_4 + O_2 = C_{40}H_{64}N_4O_8 + 2H_2O$ veranschaulicht wird. Um das Product zu reinigen, wird seine ätherische Lösung mit Wasser und Soda geschüttelt und dann zur Trockne gebracht, wobei es als hellblaue amorphe, bei 153° schmelzende Masse (Cyanazocamphen) verbleibt, welche sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löst. Lässt man die concentrirte blaue, ätherische Lösung stehen, so scheidet sich die Substanz in einer zweiten Modification, Leukoazocamphen, in farblosen Krystallen ab, welche von Alkohol und Aether in der Kälte nicht, dagegen in der Wärme und zwar mit blauer Farbe gelöst werden, bei 153° schmelzen und wasserunlöslich sind. — Aus β-Hydrazocamphen wurde nur ein blauer, harziger Körper gewonnen. — Die Azocamphene zerfallen beim Kochen mit Wasser nach der Gleichung $C_{40}H_{64}N_4O_8 + H_2O = C_{20}H_{34}N_2O_4$ (Hydrazocamphen) $+ C_{20}H_{32}N_2O_5$. Letztere Verbindung ist eine harzige, wenig in Wasser, dagegen in Aether und Chloroform lösliche Säure, welche bei fortgesetztem Kochen mit Wasser in eine neue, feste, rechtsdrehende Säure übergeht.

Gabriel.

Ueber Terpinol, künstliche Darstellung von Eukalyptol oder Terpan von G. Bouchardat und R. Voiry (*Compt. rend.* **106**, 663—665). Verfasser haben früher (*diese Berichte* XX, Ref. 286) gezeigt, dass List's Terpinol zu $^5/_6$ aus inactivem Terpilenol oder Terpol $C_{10}H_{18}O$ vom Siedepunkt 218° und zu $^1/_6$ aus einem bei 175° siedenden Product von der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}O$ besteht. In der vorliegenden Abhandlung wird nachgewiesen, dass letzteres ein Gemisch ist von inactivem Terpilen $C_{10}H_{16}$ und Terpan $C_{10}H_{18}O$. Das Terpan siedet bei 175°, schmilzt bei —1°, unterscheidet sich von activen oder inactiven Terpilenolen durch seine Unfähigkeit, mit Säuren oder Anhydriden Aether zu bilden; es wird deshalb als Aether oder Anhydrid des Terpins (daher der Name) aufgefasst (vergl. auch Wallach, zur Kenntniss der Terpene). Das Terpan ist identisch mit den aus Eucalyptusöl, Semencontraöl, Spickeöl, Cajeputöl erhältlichen Körpern Eucalyptol, Cineol, Spicol, Cajeputol u. s. w. Gabriel.

Ueber die Darstellung secundärer Salze des Glycerins von de Forcrand (*Compt. rend.* 106, 665—667). Verfasser constatirt, dass die Bildung von Dinatriumglycerat $C_3H_6Na_2O_3$ durch Erhitzen von Mononatriumglycerat mit Natriumäthylat resp. Natriummethylat bei 180° (vergl. Loebisch und Looss, *diese Berichte* XV, 380) oder besser bei 180—190° stattfindet, aber von Nebenreactionen begleitet ist, so dass kein reines Product erzielt wird. Gabriel.

Ueber das Colchicin (II) von S. Zeisel (*Monatsh. f. Chem.* **9**, 1—30). In seiner ersten Abhandlung (*diese Berichte* XX, Ref. 709) hatte Verfasser nachgewiesen, dass Colchicin der Methyläther des Colchiceïns, d. h. $C_{21}H_{22}NO_5(OCH_3)$ sei. Durch die vorliegende Fortsetzung der Untersuchung wird die Constitution des Colchicins etwas weiter aufgeklärt.

1) Methoxylbestimmungen nach dem vom Verfasser angegebenen Verfahren (*diese Berichte* XIX, Ref. 143) ergaben, dass im Colchicin vier, im Colchiceïn drei Methoxyle vorhanden sind.

2) Dies folgt ferner aus dem Studium der Producte, welche durch Erhitzen mit Salzsäure aus dem Colchiceïn hervorgehen; man erhält nämlich in diesem Falle unter Abspaltung von 1 Mol. Essigsäure (pro 1 Mol. Base) Trimethylcolchicinsäure $C_{19}H_{21}NO_5$; gleichzeitig mit dieser Säure oder aus derselben treten Dimethylcolchicinsäure $C_{18}H_{19}NO_5$ und Colchicinsäure $C_{16}H_{15}NO_5$ auf. Um diese drei Producte zu gewinnen, wird Colchiceïn mit 3—4 Th. Salzsäure vom spec. Gew. 1.15 auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser nicht mehr Colchiceïn abscheidet; dann wird die gelbe Flüssigkeit mit wenig Wasser verdünnt und dreimal

mit Chloroform ausgeschüttelt. Dieses nimmt das Chlorhydrat der Trimethylcolchicinsäure und unverändertes Colchiceïn auf, während die Chlorhydrate der Dimethylcolchicinsäure und Colchicinsäure in Lösung (A) bleiben. Die weitere Scheidung der Trimethylcolchicinsäure vom Colchiceïn beruht darauf, dass die Salzsäureverbindung der ersteren wohl bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure ins Chloroform übergeht, dagegen der wässrigen, keine überschüssige Salzsäure enthaltenden Lösung durch Chloroform nur in minimaler Menge entzogen wird. Das Chlorhydrat der Trimethylcolchicinsäure $C_{19}H_{21}NO_5 . HCl$ krystallisirt aus Wasser in gelblich weissen Blättchen, enthält $1^3/_4$ Mol. Krystallwasser, verliert bei 90° nur 1 Mol., bei 109° alles Wasser, verhält sich gegen die üblichen Alkaloidreagentien sehr ähnlich dem Colchiceïn, enthält einer Methoxylbestimmung zufolge noch die 3 Methoxyle des Colchiceïns und giebt ein Platinsalz $(C_{19}H_{21}NO_5)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$ in gelben Nadelbüscheln. Die freie Trimethylcolchicinsäure $C_{19}H_{21}NO_5 + 2H_2O$ bildet mikroskopische Nadeln, scheint an der Luft einen Theil des Krystallwassers zu verlieren, wird bei 153° wasserfrei, erweicht bei 156° und schmilzt bei 159°. — Um Dimethylcolchicinsäure zu bereiten empfiehlt es es sich, Colchiceïn mit 3 Th. 30 pCt.-Salzsäure 3 Stunden lang auf 110° zu erhitzen; die, wie oben erwähnt, erhaltene Lösung A wird mehrmals mit Wasser zur Trockne verdampft, wobei eine amorphe Masse verbleibt. Die Lösung der letzteren scheidet nach mehreren Tagen mikroskopische Nädelchen der Salzsäureverbindung $C_{18}H_{19}NO_5 . HCl + H_2O$ ab, welche nachweislich 2 Methoxyle enthält und hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Alkaloïdreagentien in einigen Punkten von den früher beschriebenen Colchicinabkömmlingen abweicht (s. Orig.). Die freie Säure $C_{18}H_{19}NO_5 + 4^1/_2H_2O$ krystallisirt, wird bei 119° nicht völlig wasserfrei, bei etwas höherer Temperatur anscheinend bereits zersetzt und schmilzt bei 141—142°. — Das Colchicinsäure-Chlorhydrat ist neben noch methoxylhaltigen Verbindungen in der braunen Mutterlauge enthalten, welche nach Abscheidung der Di- und Trimethylsäure verbleibt; ein krystallisirtes Product war daraus nicht isolirbar; wohl aber zeigte eine nach wiederholter Entmethylirung (durch Erhitzen mit Salzsäure) isolirte amorphe Substanz die erwartete Zusammensetzung $C_{16}H_{15}NO_5$.

3. Dass Colchiceïn eine Carbonsäure, und Colchicin deren Methyläther ist, zeigen folgende Versuche: a) während Colchiceïn sich mit Natronlauge wie eine einbasische Säure unter Anwendung von Phenolphtaleïn titriren lässt, hat Colchicin nicht die Fähigkeit, Natronlauge in der Kälte zu neutralisiren, wird dagegen durch kochende Lauge in Colchiceïn übergeführt, wobei 1 Aeq. Alkali abgesättigt wird. b) während Colchiceïn durch Ammoniak nicht merklich verändert

wird, erhält man durch Erhitzen von Colchicin mit 5 pCt. alkoholischem Ammoniak ein Amid, welches nach der Gleichung:

$$C_{17}H_{13}NO(OCH_3)_3(COOCH_3) + NH_3 = CH_3OH + C_{17}H_{13}NO(OCH_3)_3CONH_2$$

entstanden ist und als Colchicamid bezeichnet wird; es krystallisirt aus Alkohol in zweierlei Formen, nämlich verwitterbaren und nicht verwitterbaren Krystallen. Letztere haben die Formel $C_{21}H_{24}N_2O_6 + {}^1/_2 C_2H_6O$, geben bei 109° den Krystallalkohol ab und gehen mit Natronlauge erhitzt in Ammoniak und Colchiceïn über. Das Amid zeigt die Eigenschaften einer Base, wird von neutralem, alkoholisch-wässrigem Eisenchlorid braun (in dünnen Schichten rosenroth) gefärbt, giebt mit Salzsäure und Kaliumnitrat Violettfärbung, mit Vitriolöl gelbrothe Färbung etc. Verfasser schreibt den untersuchten Colchicinderivaten demnach folgende Constitution zu:

Colchicinsäure	$C_{15}H_9(OH)_3(NH_2)(COOH)$
Dimethylcolchicinsäure . .	$C_{15}H_9(OCH_3)_2(OH)(NH_2)(COOH)$
Trimethylcolchicinsäure .	$C_{15}H_9(OCH_3)_3(NH_2)(COOH)$
Colchiceïn oder Acetotrimethylcolchicinsäure . .	$C_{15}H_9(OCH_3)_3(NHCOCH_3)(COOH)$
Colchicamid oder Acetotrimethylcolchicinsäureamid	$C_{15}H_9(OCH_3)_3(NHCOCH_3)(CONH_2)$
Colchicin	$C_{15}H_9(OCH_3)_3(NHCOCH_3)(CO_2CH_3)$.

Gabriel.

Ueber das Verhalten des Congorothes gegen einige Säuren und Salze von Ernst Brücke (*Monatsh. f. Chem.* 9, 31—41). Verfasser bespricht die Färbungen, welche Congoroth mit Säuren und Salzen zeigt. Die Einzelheiten s. i. Original. Gabriel.

Ueber das vermeintliche optische Drehungsvermögen des Papaverins von Guido Goldschmiedt (*Monatsh. f. Chem.* 9, 42 bis 44). Da nach der le Bel-van't Hoff'schen Theorie active Substanzen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten müssen, ein solches aber nach der vom Verfasser aufgestellten Constitutionsformel[1]) im Papaverin nicht enthalten ist, so hat er ganz reines Papaverin geprüft und in der That entgegen den Angaben von Bouchardat und Boudet, sowie Hesse dasselbe optisch inactiv befunden.

Gabriel.

Ueber einige Verbindungen der Aethylidenmilchsäure von Robert Leipen (*Monath. f. Chem.* 9, 45—51). 120 g Milchsäure, welche durch mehrstündiges Erhitzen über 150° theilweise in Anhydrid und Lactid übergeführt worden sind, werden mit 60 g Aldehyd (oder Metaldehyd, 10 Stunden lang bei 160° im Rohre erhitzt.

---

[1]) Diese Berichte XIX, Ref. 143; in der dort abgedruckten Constitutionsformel fehlt an der untersten Ecke des linken Sechsecks der Buchstabe N.

Die aus dem Reactionsproduct abgeschiedene Fraction 50—200° wird mit Pottasche versetzt, wonach sie sich in 2 Schichten trennt. Die obere hebt man ab, trocknet sie mit Pottasche und isolirt alsdann daraus die Fraction 150—153° (ca. 60 g), welche nach wiederholter Rectification eine bei 151—151.5° siedende Flüssigkeit ergiebt. Letztere löst sich in viel Wasser, wird schon von kaltem Wasser langsam, schnell von heissem Wasser in Aldehyd und Milchsäure gespalten, und daher als Milchsäureäthylidenester $CH_3 . \begin{matrix} CHO \\ COO \end{matrix} \Big\} CH . CH_3$ betrachtet, womit auch die Dampfdichte stimmt. Milchsäureanilid, $C_9H_{11}NO_2$, bildet sich, wenn man Anilin mit Milchsäureäther mehrere Stunden auf 150—160° erhitzt. Auch aus einem Gemische von Milchsäure und Anilin entsteht es in sehr geringer Menge bei monatelangem Verweilen über Schwefelsäure im Vacuum; zweckmässiger ist es, das Gemisch 6—7 Stunden lang so hoch zu erhitzen, dass es Wasserdämpfe abgiebt ohne zu sieden; dem Reactionsproduct wird das Anilid durch kochendes Wasser entzogen; es bildet farblose Krystallplatten, schmilzt bei 58°, ist in Alkohol, Aether Chloroform leicht, in Petroleumäther nicht löslich. Analog werden dargestellt Milchsäure-*p*-Toluidin, Nadeln vom Schmp. 102—103°, und Milchsäure-*o*-toluid, Krystallpulver vom Schmp. 72°. Gabriel.

Die Bildung des Gallenfarbstoffes aus dem Blutfarbstoff von J. Latschenberger (*Monatsh. f. Chem.* 9, 52—92 (Mit 2 Tafeln). Zur Beantwortung der Frage, ob sich Gallenfarbstoff aus dem Blutfarbstoff bildet, hat Verfasser untersucht, welches Schicksal das in die normalen Gewebe eingeführte Blut (resp. Blutkörperchen resp. Blutkrystalle) desselben Thieres (Pferdes) erleidet. Die Resultate seiner Versuche fasst er wie folgt zusammen. »Der Gallenfarbstoff bezw. dessen Muttersubstanz (Choleglobin) geht aus dem Blutfarbstoff hervor bei gleichzeitiger Abspaltung eines dunklen, eisenhaltigen Pigmentes (Melanin). Die Zerlegung findet in den Geweben auch ausserhalb der Zellen, in den Gewebslücken statt. Sowohl in den einzelnen Blutkörperchen, als in den durch Zusammenfliessen der Oicoide entstandenen Conglomeraten tritt diese Spaltung des Hämoglobins in eisenfreie Pigmente (Melanin) ein; sie ist bei den Blutkörperchen insofern eine unregelmässige, als sie in einzelnen sehr frühzeitig und in anderen sehr spät eintritt, welche Thatsache augenscheinlich durch die Verschiedenheit des Alters der einzelnen rothen Blutkörperchen bedingt ist; bei krystallisirtem Hämoglobin besteht ein solcher Zeitunterschied in der Spaltung der einzelnen Theile der injicirten Masse nicht.« »Die rothen Blutkörperchen machen im kreisenden Blute dieselben Veränderungen durch, wie wir sie in unseren Versuchen kennen gelernt und beschrieben haben.« Gabriel.

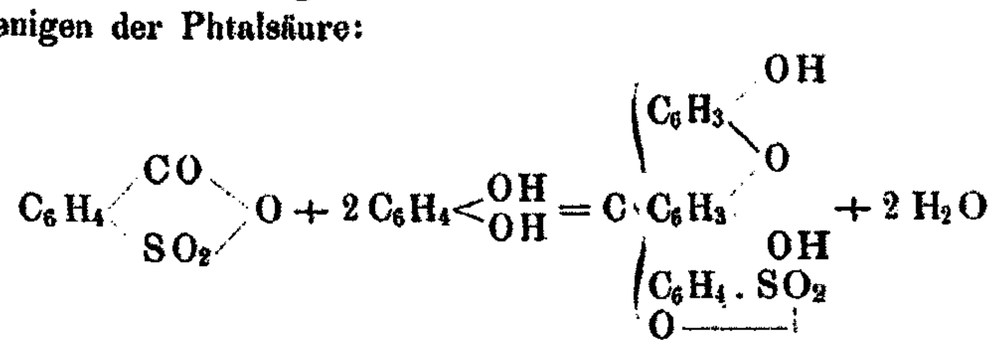
Untersuchungen über Alloisomerismus von Arthur Michael und G. M. Browne (*Americ. chem. Journ.* 9, 274—289). Reine Tetrolsäure wurde mit dem fünffachen Gewichte bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in Röhren verschlossen und mehrere Stunden in Eis gestellt die Tetrolsäure wurde gelöst, und im Laufe einiger Tage, während die Röhren in Zimmertemperatur verweilten, schieden sich lange Nadeln aus. Der Inhalt der Röhren wurde mit dem gleichen Volumen Wasser gemischt, in Eis gekühlt und der Niederschlag filtrirt. Derselbe schmolz nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser bei 85°, nach viermaligem krystallisiren aus Ligroin constant bei 94—95°. Die Analyse führte zur Formel $C_4H_5BrO_2$. Aus Wasser erhält man die Säure in keilförmigen Blättern, aus Ligroïn in federartig verwachsenen Nadeln. Das Kaliumsalz der neuen Bromcrotonsäure bildet dünne, in Wasser leicht lösliche Blätter, das Silbersalz tritt in dünnen, weissen, undurchsichtigen Blättchen, das Barytsalz in farblosen Prismen auf. Der Bildung gemäss muss die Säure durch die Formel $CH_2.CBr.CH.COOH$ dargestellt werden. Der Schmelzpunkt der α-Säure aus $CH_3.CH_2.CBr_2.COOH$ liegt bei 106.5°, derjenige der Allo-α-Säure (früher β-Säure) aus $CH_3.CHBr.CHBr.COOH$ bei 90° (C. Kolbe) oder 92° (Michael und Norton) — Verhalten des α-β-Dibrombuttersäureäthyläthers gegen Alkalien. Der Aether der α-β-Dibrombuttersäure bildet ein farbloses schweres Oel, welches unter 30 mm Druck unzersetzt bei 113° siedet. Wird dasselbe mit alkoholischer Kalilauge behandelt so scheidet sich Bromkalium aus und man erhält als Hauptproduct der Reaction α-Bromcrotonsäure (Schmp. 106°), während durch Einwirkung von Kali auf freie Dibrombuttersäure vorzugsweise Allo-α-Bromcrotonsäure entsteht. — Einwirkung von Chlor auf die feste Crotonsäure. 10 g Crotonsäure wurden in 400 g trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst und die in einer Kältemischung befindliche Lösung mit trockenem Chlorgas gesättigt. Nachdem die Lösung einige Tage an einem kühlen Orte gestanden, wurde sie unter gleichen Umständen nochmals mit Chlor gesättigt und dann der Schwefelkohlenstoff verjagt. Der Rückstand wurde mit Natriumcarbonat behandelt, die Lösung des Salzes mit Säure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung erhielt man dicke weisse Prismen von α-β-Dichlorbuttersäure, welche bei 63° schmelzen. Die alkoholische Lösung derselben liefert nach Behandlung mit alkoholischem Kali eine neue Chlorcrotonsäure $CH_3.CH.CCl.COOH$, welche aus Wasser, Ligroïn oder Aether in feinen bei 67° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Sie unterscheidet sich durch grössere Löslichkeit in kaltem Wasser (1 Th. Säure in 44 Th. Wasser von 12.5°) von den isomeren Chlorcrotonsäuren. Das Kaliumsalz krystallisirt aus absolutem Alkohol in wasserfreien, concentrisch gruppirten, feinen Nadeln, das Baryumsalz enthält 3.5 Mol. Krystallwasser, das Bleisalz

bildet weisse, glasglänzende, kurze Prismen von $(C_4H_4ClO_2)_2Pb . H_2O$. Das Silbersalz ist amorph. — **Verhalten des α-β-Dichlorbuttersäureäthyläthers gegen Alkalien.** Der Aethyläther der α-β-Dichlorbuttersäure ist ein farbloses Oel, welches unter 35 mm Druck bei 96° siedet. Durch alkoholisches Kali wird er zu neun Zehntel in α-Chlorcrotonsäure, Schmp. 97—98° verwandelt; nur geringe Mengen Allo-α-Chlorcrotonsäure treten daneben auf. Die freie α-β-Dichlorbuttersäure liefert dagegen hauptsächlich die bei 67° schmelzende Allo-α-Chlorcrotonsäure. Das gleiche Verhalten wurde auch an dem Aether der Dibromhydrozimmtsäure beobachtet, welcher durch alkoholisches Kali gleichfalls zum überwiegenden Theile in α-Bromzimmtsäure und nur zum kleinsten in Allo-α-Bromzimmtsäure übergeführt wird, während bei der Einwirkung des Kali auf die freie Säure die beiden Bromzimmtsäuren in umgekehrtem Gewichtsverhältnisse auftreten. — Die aus α-Dibrombuttersäureäther dargestellte α-Bromcrotonsäure, Schmp. 106°, kann nur eine der Formel $CH_3 . CH . CBr . COOH$ entsprechende Constitution besitzen. Durch Addition von Bromwasserstoff zu Tetrolsäure wird β-Bromcrotonsäure $CH_3 . CBr . CH . COOH$ entstehen, weil das Halogen vom Carbonyl stets in die β-Position gedrängt wird. Für die dritte Bromcrotonsäure aus α-β-Dibrombuttersäure, $CH_3 . CHBr . CHBr . COOH$ bliebe sonach die Structur $CH_2 . CH . CHBr . COOH$. Die Bildung der Säure lässt aber die Annahme dieser Constitution nicht zu, weil nach der Erfahrung durch den Einfluss des Carboxyls der an das benachbarte Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoff gelockert oder reactionsfähiger wird. Nach Ansicht der Verf. kommt der dritten Bromcrotonsäure keine andere Structur zu, als der α-Bromcrotonsäure; der Name Allo-α-Bromcrotonsäure soll dieselbe als ein Derivat der Allocrotonsäure bezeichnen, für welche sich eine unterscheidende Structurformel nicht aufstellen lässt. Auch spricht das verschiedene Verhalten der α-β-Dibrombuttersäure und des Aethers derselben mit alkoholischem Kali gegen die Annahme der oben bezeichneten Constitution für die Allo-α-Bromcrotonsäure, denn es ist unwahrscheinlich, dass der Aether das β-Halogen lockert und zur Verbindung mit γ-Wasserstoff veranlasse. Siehe auch *diese Berichte* XX, Ref. 255 und 631.

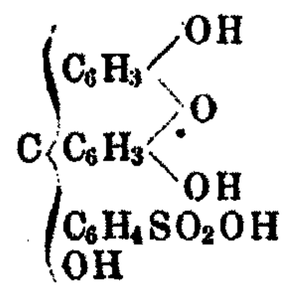
Schertel.

Ueber Sulfon-Fluorescein von Ira Remsen und C. W. Hayes (*Americ. Chem. Journ.* 9, 372—379). 1 Gew.-Theil freie trockene o-Sulfobenzoësäure wird mit 1.2 Theilen Resorcin gemischt und die Mischung in einer grossen Probirröhre oder einem kleinen Becherglase in ein Bad von concentrirter Schwefelsäure gestellt. Die Mischung wird mit einem Thermometer versehen und langsam erhitzt. Die Säure löst sich im schmelzenden Resorcin; bei 175° wird Wasser entbunden und die Flüssigkeit nimmt eine dunklere Farbe an. Wenn man etwa 7 Stunden lang die Temperatur auf 175—185° erhalten

hat, ist die Flüssigkeit tief roth geworden und beginnt nun sich mit glänzenden gelben Krystallblättern zu erfüllen, bis sie zu einem dicken fast starrem gelben Brei geworden ist. Die erkaltete Masse löst sich in heissem Wasser mit rother Farbe, bisweilen wird eine geringe Menge eines braunen, flockigen Niederschlages beobachtet. Die klare Lösung wird auf ein geringes Volumen eingedampft; beim Erkalten scheiden sich dann röthlich gelbe, strahlenförmig verwachsene Krystalle aus, welche filtrirt und mit Aether gewaschen werden, bis die Waschflüssigkeit farblos abläuft. Nach wiederholtem Umkrystallisiren ist die Substanz blass strohgelb und erscheint, wenn die Krystallisation langsam erfolgte, in durchsichtigen radial angeordneten Krystallblättern. Dieselben verlieren nach mehrstündigem Erhitzen auf 106—123° 8.5 pCt. Krystallwasser, welches sie beim Stehen an der Luft rasch wieder aufnehmen. War die Temperatur auf 130° gestiegen, so verlieren sie über 10 pCt. an Gewicht und vermögen das Verlorene nicht mehr aus der Luft zu ersetzen. Aus der Bestimmung des Schwefels und des Wassers wurde die Formel $C_{19}H_{12}O_6S + 2H_2O$ abgeleitet. Sonach verläuft die Einwirkung der Orthosulfobenzoësäure auf Resorcin analog derjenigen der Phtalsäure:



Die wässerige Lösung des Sulfonfluoresceïns zeigt eine schwach grüne Fluorescenz, welche in alkalischer Lösung zwar stärker, aber niemals so stark wird, als die des Fluoresceïns. Die verdünnte alkalische Lösung erscheint im durchfallenden Lichte beinahe völlig farblos. Die Verbindung ist in Wasser sehr leicht löslich; mit Alkohol liefert sie eine gelbe Lösung, von Aether wird sie nur schwierig aufgenommen. Sie schmilzt noch nicht bei 250°. Rasch etwas über 300° erhitzt, wird sie zu einer tief rothen Flüssigkeit, welche beim Abkühlen erstarrt und in Wasser nur noch unvollständig sich löst. Der dunkelbraune flockige Rückstand giebt mit Alkalien eine stark fluorescirende Lösung. Die wässerige Lösung des Sulfonfluoresceïns zersetzt Carbonate und bildet Salze. Das Baryumsalz tritt in licht strohgelben Prismen auf von der Zusammensetzung $(C_{19}H_{13}O_7S)_2Ba + 4H_2O$; es stammt von einer Säure:



Ein Acetylderivat und ein Bromderivat des Sulfonfluoresceïns sowie eine durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure aus demselben entstehende Verbindung sind noch nicht hinlänglich untersucht.

Schertel.

Ueber die fetten Säuren der trocknenden Oele von L. M. Norton und H. A. Richardson (*Americ. Chem. Journ.* 10, 57—59). Für die Leinölsäure wurde übereinstimmend mit Peters (*diese Berichte* XIX, 745) die Formel $C_{18}H_{32}O_2$ gefunden, bei der Reduction der Leinölsäure mit Jodwasserstoff wurde aber nicht Stearinsäure, sondern eine constant bei 83° schmelzende Säure von der Formel $C_{18}H_{36}O_2$ erhalten. Als die Verfasser versuchten, Leinölsäure mit Hülfe von Wärme im Wasserstoffstrome zu trocknen, beobachteten sie eine gleichmässig fortschreitende Gewichtsverminderung des Präparates ohne Aenderung der Zusammensetzung desselben, so dass also Verflüchtigung stattgefunden haben musste. Leinölsäure liefert unter einem Drucke von 89 mm bei 290° ein farbloses Destillat, welches etwa Dreiviertel der angewandten Säure beträgt und bei Wiederholung der Destillation ohne Rückstand übergeht. Dasselbe besitzt das spec. Gew. 0.9108 bei 15° gegen Wasser von 4° und ist nach der Formel $C_{20}H_{36}O_2$ zusammengesetzt. Durch eine Dampfdichtebestimmung, welche in einem besonders construirten aber nicht beschriebenen Apparate, welcher unter vermindertem Drucke zu arbeiten gestattet, ausgeführt wurde, ward diese Zusammensetzung bestätigt. Die destillirte Säure absorbirt Brom mit grosser Begierde. Durch diese Beobachtung wird die Vermuthung von Friedreich und Hazura (*diese Berichte* XX, 316 Ref.) dass Leinölsäure ein Gemenge von Säuren sei, unterstützt. — Ricinusölsäure erscheint bei 240—260° unter einem Drucke von 20 mm ebenfalls flüchtig. Man erhält ein lichtgelbes, flüssiges Destillat, während ein Viertel der Säure als Rückstand in der Retorte bleibt und erstarrt. Das Destillat hat das spec. Gew. 0.912; die Analyse ergab die Formel $C_{20}H_{36}O_2$, auf welche auch die ausgeführte Dampfdichtebestimmung hinweist. Das Product scheint mit dem aus Leinölsäure erhaltenen identisch zu sein. Siehe auch *diese Berichte* XX, 2735.

Schertel.

Ueber einige Reactionen des Chlorals von O. Rebuffat (*Gazz. chim.* XVII, 1887, 406—409). Verfasser hat nach der Perkinschen Reaction Chloral auf Natriumacetat, — propionat und — phenylacetat einwirken lassen, ohne indessen die erwarteten chlorirten Säuren zu erhalten. — Chloral und Natriumacetat vereinigen sich unter starker Wärmeentwicklung zu einer weissen krystallinischen Doppelverbindung $C_2Cl_3HO + C_2H_3ONa$, die durch Wasser wieder zerlegt wird. Bei der Einwirkung von Chloral auf Natriumacetat bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid wird beim Erwärmen bis 130° nur die Bildung von Chloracetat beobachtet, oberhalb dieser Temperatur und zwar

sehr lebhaft bei 160° tritt Entwicklung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Chlormethyl ein, während weder die Bildung von Chloroform, noch Methylenchlorid, noch Ameisensäure beobachtet wurde. Hieraus zieht der Verfasser den Schluss, dass das Natriumacetat direct das Chlor des Chlorals angreife und zur Bildung der folgenden unbeständigen Aether führe:

$$C_2H_3O\,.\,O\,.\,CCl_2\,.\,CH(OC_2H_3O)_2$$
$$(C_2H_3O)_2 : O_2 : CCl\,.\,CH(OC_2H_3O)_2$$
$$(C_2H_3O)_3 \mid O_3 \mid C\,.\,CH(OC_2H_3O)_2.$$

Bei dieser Gelegenheit macht der Verfasser die Beobachtung, dass sich Chloralacetat bei Gegenwart von Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich unter Bildung von Essigäther und Chloralalkoholat zersetze, eine Zersetzung die schneller und vollständiger vor sich geht, wenn man das Gemisch einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Erwärmt man Chloralalkoholat mit einer Lösung von essigsaurem Natrium in absolutem Alkohol am Rückflusskühler, so bildet sich in reichlicher Menge Chloroform und Ameisensäure; erwärmt man dagegen Chloralalkoholat mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, so findet bis 150° nur Bildung von Essigäther, Aethylchloralacetat in reichlicher und von Chloralacetat in geringerer Menge statt. In analoger Weise, wie oben beschrieben, verlaufen auch die Umsetzungen des Chlorals mit propionsaurem und phenylessigsaurem Natrium.

Dennstedt.

Ueber einige neue Derivate der Isobernsteinsäure von W. Körner und A. Menozzi (*Gazz. chim.* XVII, 1887, 425—441). Ueber den hauptsächlichsten Inhalt der Abhandlung ist bereits in *diesen Berichten* XX, Ref. 508 referirt worden. Hinzuzufügen ist noch die Darstellung des Monomethyläthers der α-Amidoisobernsteinsäure aus Jodmethyl und dem Silbersalz. Aus Wasser krystallisirt die Substanz in durchsichtigen Prismen, aus Methylalkohol in weissen Nadeln. — α-Amidoisobernsteinsäureamid (α-Isoasparagin). Wird das volle Amid der α-Amidoisobernsteinsäure selbst längere Zeit mit Ammoniak gekocht, so erfolgt keine merkliche Einwirkung. Behandelt man das Amid genau mit der berechneten Menge Säure oder Alkali, um eine Gruppe $CONH_2$ in COOH zu verwandeln, so erhält man meist ein Gemisch von α-Isoasparaginsäure und unverändertem Amid; die Reaction verläuft also für einen Theil der Substanz vollständig, während der andere unverändert zurückbleibt. Erwärmt man dagegen die Substanz mit wässerigem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf ca. 105°, so ist nach 8—10 Stunden das Amid vollständig umgewandelt. Verjagt man das Ammoniak, so scheidet sich aus der Lösung ein krystallinisches Pulver ab, sehr schwer löslich in kaltem und nicht sehr leicht löslich in heissem Wasser. Beim Abkühlen erhält man wohl

ausgebildete hexagonale Krystalle. Nach Analyse und Verhalten hat man es mit dem α-Amidoisobernsteinsäureamid, einem Isomeren des Asparagins von folgender Formel zu thun:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C < \begin{array}{l} NH_2 \\ COOH \end{array} \\ | \\ CONH_2. \end{array}$$

Die Substanz enthält kein Krystallwasser und ist optisch inactiv. Die wässerige Lösung hat schwach saure Reaction und zersetzt sich beim Kochen allmählich, indem sie CO_2 und NH_3 verliert, in α-Alanin. Wie das Asparagin vereinigt sie sich sowohl mit Basen, als auch mit Säuren zu Salzen. Das in kleinen zarten Tafeln von blauer Farbe krystallisirende Kupfersalz hat die Zusammensetzung $(C_4H_4N_2O_3)_2Cu$.

Dennstedt.

Vom Furfurol abstammende Farbbasen von Hugo Schiff (*Gazz. chim.* XVII, 1887, 329—358). In der vorliegenden Abhandlung wird das bereits in früheren Mittheilungen veröffentlichte Material zusammengestellt und vervollständigt (siehe *diese Berichte* XI, 832. 1694. 1840; XIX, 2153; XX, 540 und Ref. 433). Im Grossen und Ganzen ist die Einwirkung der folgenden Amine auf das Furfurol studirt worden:

1. Primäre Amine: Metanitranilin, Ortho- und Paratoluidin, Xylidin, Cumidin, Paraamidophenol, Anisidin, α- und β-Naphtylamin.

2. Secundäre Amine: Methylanilin, Aethylanilin, Aethylorthotoluidin, Diphenylamin.

3. Diamine: Phenylendiamin, Toluylendiamin, Benzidin, Harnstoff, Aethylharnstoff.

4. Triamine: salzsaures Triamidophenol.

5. Amidosäuren und deren Derivate: Metaamidobenzoësäure, Amidocuminsäure, Amidosalicylsäure, Sulfanilsäure, Naphtionsäure, β-Amidophtalsäureäther, Amidobenzoësäureäther, Amidobenzamid.

6. Keine oder fast keine Einwirkung zeigen: die Alkylamine, fette Amidosäuren, Thiobarnstoff und seine Phenylderivate, Diphenylharnstoff, Nitrotoluidin, Carbazol, Piperidin, Coniin, Azodiamidobenzol, Benzylamin, Amidocamphersäure, die Pflanzenalkaloïde, Phenylhydrazin. — In den meisten Fällen wurde die Reaction mit gewogenen Mengen der einzelnen Substanzen ausgeführt. Das Chlorhydrat und das Furfurol wurden zusammen in wenig Alkohol gelöst und dann die berechnete Menge der freien Base hinzugefügt. Was die Constitution der Furfurolbasen anbetrifft, so wird vom Verfasser erwiesen, dass die aromatischen Basen auf die Aldehydgruppe des Furfurols einwirken und zwar derartig, dass Furfurol und Base nicht leicht wieder hergestellt werden können, sondern dass bei einem solchen Versuche sich immer complicirte harzartige Producte bilden. Daraus

wird geschlossen, dass die beiden Moleküle der aromatischen Basen nicht durch ihren Stickstoff, sondern mit ihrem Benzolkern eintreten. Die Furfurolbasen bilden daher Amidoderivate des Furfurandiphenylmethans $C_4H_3O.CH<^{C_6H_5}_{C_6H_5}$, ebenso wie die Rosaniline Amidoderivate des Triphenylmethans sind. Dennstedt.

Untersuchungen über das Phenosafranin von Th. Barbier und Léo Vignon (*Bull. soc. chim.* XLVIII, 338—342). Wird eine Mischung von 1 Mol. Paraphenylendiamin und 2 Mol. Anilin bei niedriger Temperatur oxydirt, so beobachtet man die Bildung eines blauen, sehr unbeständigen Körpers, welcher durch wiederholtes Waschen mit Kochsalzlösung und zuletzt durch Absaugen von der anhängenden Mutterlauge befreit wird. Löst man denselben in Wasser, so verwandelt er sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 100° augenblicklich in Safranin. Die Unbeständigkeit des blauen Körpers gestattete nicht, denselben zur Analyse rein zu gewinnen. Mit Zink und Salzsäure behandelt, spaltet sich die blaue Substanz in Anilin, welches in Lösung bleibt und in einen neuen durch Kochsalz aus der Lösung verdrängbaren Körper, welcher sich wie eine Leukobase verhält und durch langsame Oxydation an der Luft in eine Basis verwandelt wird, deren Chlorhydrat sich mit rother, aber weniger intensiver Farbe, als Phenosafranin in Wasser löst und daraus in feinen rothvioletten Nadeln krystallisirt. Das Platindoppelsalz ergab einen der Formel $(C_{12}HgN_3.HCl)_2.PtCl_4$ entsprechenden Platingehalt. Die Reactionen dieser Basis berechtigen dieselbe als ein Amidophenazin zu betrachten. Durch Zink und Salzsäure wird sie in eine Leukobase übergeführt. Wird dieses Leukoamidophenazin in Gegenwart von Anilin oxydirt, so entsteht wieder der oben erwähnte blaue Körper, der sich durch Einwirkung der Wärme in Phenosafranin verwandelt. Dadurch ist die Existenz der Phenazingruppe im Safraninmoleküle dargethan. Für die Bildung der blauen Verbindung kann man folgendes Schema aufstellen:

$$C_6H_4.2NH_2 + C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.NH_2.HCl - 4H_2$$

$$= C_6H_4 \begin{array}{c} N \\ | \\ N \\ | \\ Cl \end{array} \begin{array}{l} C_6H_3.NH_2 \\ NH.C_6H_5 \end{array}$$

Für die Umwandlung der blauen Verbindung in Safranin ergiebt sich die Gleichung:

$$C_6H_4 \begin{array}{c} N \\ | \\ N \\ | \\ Cl \end{array} \begin{array}{l} C_6H_3.NH_2 \\ NH.C_6H_5 \end{array} = C_6H_4 \begin{array}{c} N \\ | \\ N \\ | \\ Cl \end{array} \begin{array}{l} C_6H_3.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2 \end{array}$$

Schertel.

Ein neues Verfahren zur Darstellung substituirter Safranine von Th. Barbier und Léo Vignon (*Bull. soc. chim.* XLVIII, 636—639). Werden die Chlorhydrate von Paranitrosodimethylanilin und Anilin im Verhältnisse gleicher Moleküle im achtfachen Gewichte 92procentigen Alkohols gelöst und mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt bei etwa 78° Reaction ein. Die Farbe der Lösung wird nach und nach gelb, braun und zuletzt lebhaft violettroth. Man lässt nun abkühlen; der sich ausscheidende feste Körper wird filtrirt, mit Wasser, das mit Salzsäure angesäuert ist, gewaschen und aus siedendem Toluol mehrmals umkrystallisirt. Die glänzenden braunen Krystallschüppchen schmelzen bei 218—220° unvollkommen zu einer zähen Flüssigkeit. Aus der Analyse berechnet sich die Formel $C_{16}H_{20}N_4$; weil der Körper durch Zink und Schwefelsäure fast quantitativ in Dimethylparaphenylendiamin umgewandelt wird, so ist er als Tetramethyldiamidoazobenzol zu betrachten. — Die rothviolette alkoholische Lösung, welche von dem Tetramethyldiamidoazobenzol abfiltrirt wurde, hinterlässt auf dem Wasserbade einen stark gefärbten zähen Rückstand, welcher zum grössten Theile durch kochendes Wasser gelöst wird. Aus dieser Lösung wird durch eine Lösung von Natriumcarbonat ein Körper gefällt, welchen man abfiltrirt; aus dem Filtrate scheidet Kochsalz eine Verbindung aus, welche alle Eigenschaften des Dimethylphenosafranins besitzt. — Orthotoluidin giebt bei der eben beschriebenen Reaction ähnliche Resultate, wie Anilin. Schertel.

Zur Kenntniss des Narceïns von A. Claus und A. Meixner (*Journ. prakt. Chem.* 87, 1—9). Bei gelinder Oxydation des käuflichen Narceïns mit Kaliumpermanganat entsteht nicht, wie (*diese Berichte* XVIII, 1575) angenommen wurde, eine neue Base, sondern das reine Narceïn, $C_{23}H_{29}NO_9$. Dasselbe schmilzt bei 162°. Wird reines Narceïn in neutraler Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit verdünnter Permanganatlösung behandelt, bis die violette Farbe nicht mehr verschwindet, (in diesem Stadium ist vom Permanganat das dreifache Gewicht des angewendeten Narceïns verbraucht worden), so enthält die Lösung eine neue Säure, die Narceïnsäure. Sie wird dem bei neutraler Reaction auf kleines Volum eingedampften Filtrat nach dem vorsichtigen Ansäuern mit Schwefelsäure durch Aether entzogen. Die Narceïnsäure, $C_{15}H_{15}NO_8$, krystallisirt aus heissem Wasser, in dem sie sich leicht löst, mit 3 Mol. aq. Sie ist leicht löslich in Alkohol und in Aether. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 184°. Als dreibasische Säure bildet sie neutrale und saure Salze. Einige Zeit auf 180—200° erhitzt, zerfällt sie unter Bildung von Kohlensäure, Dimethylamin und Dioxynaphtalindicarbonsäure, $C_{12}H_8O_6$, Schmp. 162°; schwer löslich in heissem Wasser und in Alkohol, leicht in Aether

und Chloroform, unzersetzt sublimirbar. Einige Tage mit Jodwasserstoffsäure und amorphen Phosphor erhitzt geht die Dioxynaphtalindicarbonsäure in eine, bei 250—253° schmelzende Napthalsäure, $C_{12}H_8O_4$ über, welche mit der γ-Naphtalindicarbonsäure von Wichelhaus und Darmstädter (*Ann. Chem.* 152, 309) identisch zu sein scheint. — Die Ausbeute an Narceïnsäure betrug im günstigsten Fall 8 pCt. des angewendeten Narceïns. Eisenchlorid scheint auf reines Narceïn gar nicht einzuwirken, jedenfalls entsteht keine Hemipinsäure.

Schotten.

Ueber Jodphenolsulfonsäuren von Fr. Kehrmann. 1. Mitth. (*Journ. prakt. Chem.* 37, 9—14). Das von Tromsdorf unter dem Namen Sozojodol I in den Handel gebrachte und für eine Monojodphenolsulfosäure ausgegebene Product hat sich als das primäre Kaliumsalz einer Dijodphenol-*p*-sulfosäure ausgewiesen. Es entsteht mit 70 bis 80 pCt. der theoretischen Ausbeute, wenn man *p*-phenolsulfosaures Kali in saurer Lösung mit einer Jodkaliumlösung von Jod und jodsaurem Kali versetzt. Das Salz krystallisirt in heissem Wasser mit 2 Mol. aq. Das leicht lösliche secundäre Kaliumsalz krystallisirt wasserfrei. Aus dem schwerlöslichen, mit 3 Mol. aq. krystallisirenden, primären Baryumsalz wird mit Hülfe von verdünnter Schwefelsäure die freie Säure dargestellt. Dieselbe krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung in grossen, wasserhaltigen, monosymmetrischen Prismen.

Schotten.

Zur Kenntniss der Jodphenolsulfonsäure und deren Homologen von E. Ostermayer (*Journ. prakt. Chem.* 37, 213—216). Die Ergebnisse der Untersuchung des Hrn. Kehrmann (s. voriges Referat) werden im Wesentlichen bestätigt. In Betreff der persönlichen Bemerkungen des Verfassers gegen Hrn. Kehrmann wird auf das Original verwiesen.

Schotten.

Ueber Bibromcymol (2, 5) von A. Claus (*Journ. prakt. Chem.* 37, 14—27). In dem vorliegenden Bibrom-*p*-cymol nehmen die Bromatome die Stellung 2 und 5 ein, wenn die Stellung der Methylgruppe mit 1 bezeichnet wird. Beim Nitriren desselben mit Salpeterschwefelsäure entstehen im Wesentlichen 3 Nitroproducte: Binitrobibromcymol, Schmp. 149°; Binitrobibromtoluol, Schmp. 142° (die Nitrogruppe in Stellung 4 und 6) und Mononitrobibromtoluol, Schmp. 87°, identisch mit dem von Nevile und Winther (*diese Berichte* XIII, 972) erhaltenen. Bei der Oxydation des Bibromcymols entsteht zunächst die ihrer Constitution nach noch unbekannte Bibromcymolsäure; dann bei energischerer Einwirkung von Oxydationsmitteln Bibromterephtalsäure (vergl. *diese Berichte* XIII, 905).

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Carbonyl-*o*-Amidophenol von R. Jacoby (*Journ. prakt. Chem* 37, 28—52). Das durch die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf *o*-Amidophenol hergestellte Carbonyl-*o*-Amidophenol wird in demselben Sinne, wie von Bender (*diese Berichte* XIX, 2269 ff), als Imidverbindung aufgefasst, nicht wie von Kalkhoff (*diese Berichte* XVI, 1825) als Hydroxylverbindung; denn R. Schmitt, unter dessen Leitung Jacoby arbeitete, hat schon Folgendes festgestellt: Eine Aethylirung durch Jodäthyl findet nur in alkoholischer Lösung statt; kochende Natronlauge spaltet Amidophenol und aus der Aethylverbindung Aethylamidophenol ab; Chlorphosphor erzeugt Carbonylchloramidophenol, $C_7H_4ClNO_2$, neben Phosphortrichlorid und Salzsäure; bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Amidophenetol entsteht ein Harnstoff. — Bei der Einwirkung von Chlorkalk in Gegenwart von Salzsäure auf Carbonylamidophenol entsteht ein Imidchlorid, aus welchem Alkalien, Salzsäure, Alkohol, Anilin das Carbonylchloramidophenol $C_6H_3Cl<\begin{smallmatrix}NH\\O\end{smallmatrix}>CO$ erzeugen (vergl. Bender, *diese Berichte* XIX, 2272). Es krystallisirt aus Wasser, Alkohol, Eisessig und Benzol in gut ausgebildeten Krystallen; löst sich in Ammoniak, aus welcher Lösung durch Silbernitrat ein krystallisirtes Silbersalz gefällt wird; schmilzt bei 192—193° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Chlor in kalter und heisser Eisessiglösung verwandelt das Carbonylamidophenol in Carbonyltrichloramidophenol, $C_6HCl_3.NH.O.CO$, Schmp. 261—262°, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Eisessig. Dasselbe entsteht bei der Einwirkung von Chlorkalk in heisser salzsaurer Lösung und bei der Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure neben dem einfach gechlorten Product. Chlorkalklösung und Chlorwasser fällen aus der salzsauren Lösung des Carbonylchloramidophenols das Carbonylchlorphenolchlorimid, $C_6H_3Cl.NCl.O.CO$, krystallinisch, Schmp. 119° Wasser, Alkohol, Basen und Säuren verwandeln es in Carbonylchloramidophenol. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, explodirt es und dabei sublimirt α-Carbonyldichloramidophenol, Schmp. 270°, und das in Wasser, Alkohol und Benzol leichter lösliche β-Carbonyldichloramidophenol, Schmp. 214°. Aus der sauren Lösung des ersteren fällt Chlorkalksolution das krystallinische, bei 145—150° schmelzende α-Carbonyldichlorphenolchlorimid; die β-Verbindung ist in Wasser viel leichter löslich, ebenfalls krystallisirt, und schmilzt bei ca. 89°. Aus Carbonyltrichloramidophenol erzeugt Chlorkalk ebenfalls ein Chlorimid, welches beim Erhitzen explodirt und dabei zum Theil in Carbonyltetrachloramidophenol, Schmp. 220°, übergeht. Auch dieses bildet mit Chlorkalk behandelt wieder ein Chlorimid. — Brom liefert mit Carbonylamidophenol und dessen Derivaten keine Bromimide, sondern sub-

stituirt Wasserstoff im Benzolkern. Dabei entstehen je nach der Menge des angewendeten Broms Carbonylbromamidophenol, Schmp. 186—187° und Carbonyldibromamidophenol, Schmp. 244°. Beide liefern mit Chlorkalk in saurer Lösung krystallisirte Chlorimide. Schotten.

Ueber die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Oelsäure resp. deren Triglyceride von A. Geitel (*Journ. prakt. Chem.* 37, 53—90). Nach einer Uebersicht der einschlägigen Literatur[1]) theilt der Verfasser seine eigenen Versuche mit, welche ihn zu den folgenden Annahmen geführt haben. Wenn molekulare Mengen von Oelsäure und concentrirter Schwefelsäure bei niedriger Temperatur aufeinander wirken, so entsteht die in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, zähflüssige α-Stearinschwefelsäure $C_{15}H_{31}.CH_2.CH(CO_2H,SO_4H)$. Diese Säure, ebenso wie ihre Salze, zerfällt beim Kochen mit verdünnter Mineralsäure in Schwefelsäure und α-Oxystearinsäure. Letztere, durch Umkrystallisiren aus Aether von seinem Anhydrid befreit, bildet farblose, bei 81—81.5° schmelzende Krystalle. Beim Erhitzen liefert die Säure ein Anhydrid. Ein anderes Anhydrid lässt sich dem Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Oelsäure nach dem Neutralisiren mittelst Petroleumäthers entziehen. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 47—48° schmelzenden Blättchen. Es wird im Gegensatz zu jenem als ein inneres Anhydrid oder Lacton aufgeführt, welches beim Erwärmen mit Alkalien in γ-Oxystearinsäure übergeht, die ihrerseits aber nur in ihren Salzen besteht und bei der Zersetzung der Salze durch Mineralsäuren wieder zum Anhydrid wird. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Oelsäuretriglycerid entstehen zunächst neutrale Stearinschwefelsäureäther, von denen sich aber keiner rein darstellen liess. Mit Wasser zerfallen sie in α-Stearinschwefelsäure und α-Oxystearinsäure. Schotten.

Ueber die Producte der Einwirkung von Chloraluminium auf Acetylchlorid von G. Gustavson (*Journ. prakt. Chem.* 37, 108—110). Dem bei dieser Umsetzung entstehenden Körper kommt keine der von Combes (*Ann. Chim. Phys.* 1887) vorgeschlagenen Formeln zu, sondern die folgende $[(CH_3.CO)_2CH.CCl_2O.AlCl_2]_2$ und der bei der Einwirkung des Alkohols auf diesen Körper entstehende Ester hat nicht die Zusammensetzung $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_2.CO_2O_2H_5$, sondern $(CH_3CO)_2CH.CO_2C_2H_5$, denn dieser Ester ist identisch mit demjenigen, welchen James (*diese Berichte* XVII, Ref. 604) durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriumacetessigester erhielt. Schotten.

[1]) Vergl. *diese Berichte* XIX, 21. 239. 541.

Ueber die angebliche Existenz eines zweiten Nitroäthans von W. Dunstan (*Chem. Soc.* 1888, I, 134—137). Bei einer Wiederholung der Versuche von Kissel (*diese Berichte* XV, 1575 und XVII, Ref. 166) konnte der Verfasser ein bei 29—30° siedendes Nitroäthan nicht erhalten; das Product der Einwirkung von Jodäthyl auf Silbernitrit liess sich durch fractionirte Destillation in Aethylnitrit, Sdp. 16—17° und Nitroäthan, Sdp. 113°, zerlegen. Schotten.

Ueber Substitutionsderivate der Benzalmalonsäure von C. Stuart (*Chem. Soc.* 1888, I, 140—144). Die substituirten Benzalmalonsäuren wurden durch mehrstündiges Erhitzen gleicher Gewichte der substituirten Benzaldehyde und Malonsäure und dem halben Gewicht Eisessig auf 100°, Waschen des Reactionsproducts mit Eisessig, Wasser und Chloroform dargestellt. *o*-Chlor- und *o*-Jodbenzaldehyd wurden aus *o*-Chlor- und Jodzimmtsäure mit Hilfe von Permanganat hergestellt; der *o*-Brombenzaldehyd durch Behandlung von Diazobenzaldehyd mit Bromwasserstoffsäure und Kupferbromid. *o*-Chlorbenzaldehyd siedet bei 210°; *o*-Brombenzaldehyd siedet bei 230° und schmilzt bei 21—22°; *o*-Jodbenzaldehyd schmilzt bei 37°. Die substituirten Benzalmalonsäuren zerfallen bei 192° (*o*-Chlor), 198° (*o*-Brom), 204° (*o*-Jod), 178° (*o*-Methoxy) in Kohlensäure und die betreffenden substituirten Zimmtsäuren. Bei einstündigem Kochen mit Wasser zerfällt die Benzalmalonsäure zu 96 pCt., die *o*-Methoxybenzalmalonsäure zu 86 pCt., die *o*-Bromsäure zu 77 pCt., die *o*-Jodsäure zu 76 pCt., die *o*-Chlorsäure zu 74 pCt., die *o*-Nitrosäure zu nur 30 pCt. Zum weitaus grössten Theil zerfallen die Säuren unter Wasseraufnahme in substituirte Benzaldehyde und Malonsäure, zu einem kleinen Theil in substituirte Zimmtsäuren und Kohlensäure (vgl. auch *diese Berichte* XIX, Ref. 347). Bei der Reduction mit Eisenvitriol und Ammoniak geht die *o*-Nitrobenzalmalonsäure in die von Friedländer und Göhring (*diese Berichte* XVII, 459) beschriebene β-Carbostyrilcarbonsäure über, welche aber der Verfasser nach der Formel $C_6H_4 < \begin{matrix} NH.C:O \\ CH:C.CO_2H \end{matrix}$ constituirt annimmt. Schotten.

Ueber Glycocolläther von Th. Curtius und F. Göbel (*Journ. prakt. Chem.* 37, 150—181). Wie schon in *diesen Berichten* XVI, 753 mitgeteilt wurde, bilden sich die Chlorhydrate der Glycocollester beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung des salzsauren Glycocolls. Aethylester und sein Chlorhydrat siehe loc. cit.; das Chlorhydrat des Glycinmethylesters bildet grosse anisotrope Prismen, Schmp. 175°, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das in Tafeln krystallisirte Platindoppelsalz ist ebenfalls leicht löslich. Glycinallylesterchlorhydrat krystallisirt nur schwierig, und zwar in

Blättchen, die bei 170—180° schmelzen. Glycinamylesterchlorhydrat wurde nur in Form eines Syrups erhalten. Durch Kochen der wässrigen Lösungen der Chlorhydrate mit frisch gefälltem Kupferoxyd werden krystallisirte Kupferverbindungen von der Zusammensetzung $(R.CO_2.CH_2.NH)_2Cu$ erhalten. Der freie Glycinäthylester, aus dem Chlorhydrat und der berechneten Menge trockenen Silberoxyds in Gegenwart von Aether dargestellt, ist eine wasserhelle stark basische Flüssigkeit von eigenthümlichem aminartigem Geruch, welche unter 748 mm Druck bei 148—149°, unter 40 mm Druck bei 65° unzersetzt siedet; mit Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroïn mischbar. Concentrirte Mineralsäuren und verdünnte Alkalien verseifen den Ester schon in der Kälte. Die Beobachtung (*diese Berichte* XVI, 755), dass Mineralsäuren Kohlensäure aus dem Ester abspalten, hat sich nicht bestätigt. Im zugeschmolzenen Rohr sich selbst überlassen, zerfällt der Ester zum Theil in Glycinanhydrid und Alkohol. Daneben entsteht eine die Biuretreaction gebende Base. In reichlicherer Menge entsteht die Base, wenn man den Ester mit dem gleichen Volumen Chloroform unter Ausschluss von Wasser etwa eine Woche am Rückflusskühler kocht. Mit Aether ausgewaschen bildet sie dann ein zartes weisses Pulver, gegen 178° unter Zersetzung schmelzend, schwer löslich in kaltem Wasser und in Alkohol. Lässt man den Glycinäthylester mit dem vierfachen Volum Wasser einige Tage stehen oder dampft man ihn mit Wasser ein, so bildet sich unter Abspaltung von Alkohol das Glycinanhydrid $(CH_2<\begin{smallmatrix}NH\\CO\end{smallmatrix})_2$, neben wenig Glycin. Das nur in heissem Wasser und in verdünntem Weingeist leicht lösliche Anhydrid krystallisirt in farblosen, oft centimeterlangen Tafeln, die bei langsamem Erhitzen bei 245° anfangen braun zu werden und dann bei 275° schmelzen. Bei raschem Erhitzen sublimirt es unzersetzt in langen Nadeln. Die Dampfdichtebestimmung ergab eine Molekulargrösse, welche dem einfachen Molekül näher stand, als dem doppelten; aber die Zusammensetzung des in grossen gelben Krystallen erhaltenen Platinsalzes $(C_2H_3ON)_4.(HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$ spricht für die verdoppelte Formel. Die Zusammensetzung des krystallinischen Chlorhydrates ist noch nicht festgestellt. Mit Alkalisalzen verbindet sich das Glycinanhydrid nicht; durch Silber und Kupfer wird der Imidwasserstoff ersetzt. Die wässrige Lösung des Anhydrids reagirt nicht auf Lakmus. Salze des Glycinanhydrids hat übrigens wahrscheinlich schon Horsford (*Ann. Chem.* 60, 26) in Händen gehabt. — Glycinäthylester zerfällt, wenn man sein Chlorhydrat mit trockenem Natriumcarbonat destillirt, in Normalpropylamin und Kohlensäure $NH_2.CH_2.CO_2C_2H_5 = NH_2.CH_2.C_2H_5 + CO_2$. In derselben Weise zerfallen mehr oder weniger glatt die anderen

Glycinester. — Glycinmethylester ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche unter 50 mm Druck bei 54° siedet, unter gewöhnlichem Druck gegen 130° unter theilweiser Zersetzung. In seinen Eigenschaften gleicht der Methylester durchaus dem Aethylester. Schotten.

Ueber Dichlor-α-naphtochinonsulfosäure von A. Claus und Schonefeld van der Cloët (*Journ. pr. Chem.* 37, 181—196). Das Natriumsalz dieser Säure erhält man in fast der berechneten Menge, wenn man 100 g dinitro-α-naphtolsulfosaures Natron (Naphtolgelb) mit 3 Liter Salzsäure vom spec. Gew. 1.09 anrührt und den Brei allmählich mit 100 g gepulverten Natriumchlorats versetzt; das Salz scheidet sich nach eintägiger Dauer der Reaction und nach Eindampfen auf das halbe Volumen als hellgelbes krystallinisches Pulver aus. Es krystallisirt wie alle Salze der Säure wasserfrei. Die freie Säure aus dem Baryumsalz durch Schwefelsäure abgeschieden, krystallisirt aus Wasser, Alkohol oder Salzsäure in Blättchen, Schmp. 229°; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether und Chloroform. Die durch Ersetzen von Chlor durch Hydroxyl hergestellte Oxychlor-α-naphtochinonsulfosäure, Schmp. 211°, bildet gelbrothe neutrale und dunkel rubinrothe basische Salze. Durch Behandlung der Dichlorsäure mit alkalischer Phenollösung wird die Phenoxychlor-α-naphtochinonsulfosäure. Schmp. 121°, gewonnen. Beim Erhitzen ihres basischen Natronsalzes mit Acetylchlorid entsteht das Natriumsalz der Acetoxychlorsäure. Die Anilidochlor-α-naphtochinonsulfosäure, Schmp. 190°, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether, sie, wie ihre löslichen Salze färben Wolle und Seide auch ohne Beize schön roth. Bei Zusatz von Alkali wird die Farbe durch blauviolett braunroth, indem der Anilinrest durch Hydroxyl ersetzt wird. Andere primäre und secundäre Aminbasen liefern analoge Derivate. — Von schmelzendem Kalihydrat wird die Dichlornaphtochinonsulfosäure in β-Oxyphtalsäure übergeführt; in dem einen Benzolring des Naphtalinkerns ist also die Sulfogruppe der einzige Substituent. Schotten.

Zur Kenntniss der Chlornitrobenzoësäuren von A. Claus und H. Kurz (*Journ. pr. Chem.* 37, 196—201). Die Chlornitroaniline werden mittelst der Sandmeyer'schen Reaction in Chlornitrobenzonitrile und diese weiter in Chlornitrobenzoësäuren umgewandelt.

p-Chlor-*m*-nitrobenzonitril, Schmp. 100—101°; *p*-Chlor-*m*-nitrobenzoësäure, Schmp. 178°. *p*-Chlor-*o*-nitrobenzonitril, Schmp. 98°; *p*-Chlor-*o*-nitrobenzoësäure, Schmp. 139°. *m*-Chlor-*p*-nitro-benzonitril, Schmp. 87°; *m*-Chlor-*p*-nitrobenzoësäure, Schmp. 186°.

Von den Säuren sind eine Anzahl von Salzen dargestellt und analysirt worden. Schotten.

Berichtigung von A. Claus (*Journ. pr. Chem.* **37**, 202). Gegenüber einem *Journ. pr. Chem.* **37**, 26 ausgesprochenen Zweifel wird die von Fileti (*diese Berichte* XX, Ref. 139) als Cuminsäure angesprochene Säure, Schmp. 117—118°, als solche anerkannt, da in Fileti's Originalabhandlung auch die Nitroverbindung der Säure, Schmp. 149 bis 150° beschrieben ist. Schotten.

Zur Klarstellung der Beziehungen zwischen Formose und Methylenitan von O. Löw (*Journ. pr. Chem.* **37**, 203—206). Verfasser hält seine Ueberzeugung von der Eigenartigkeit der Formose gegenüber der von Tollens (*Ann. Chem.* **248**, 334) vertheidigten Identität von Formose und Methylenitan aufrecht. Schotten.

Ueber Benzoltetrasulfid und *p*-Toluoltetrasulfid nach Untersuchungen von A. Milch mitgetheilt von R. Otto (*Journ. für pr. Chem.* **37**, 207—213). Das durch Behandlung einer concentrirten alkoholischen Lösung von Benzolsulfinsäure mit Schwefelwasserstoff hergestellte ölige Benzoltetrasulfid $(C_6H_5)_2S_4$ (vergl. *diese Berichte* XX, 2089) wird von mit entstandenem krystallisirten Disulfid nach Verdunsten des Alkohols durch Filtration getrennt. Es ist ein dickliches, gelbes Oel, mercaptanähnlich riechend, stark lichtbrechend; spec. Gew. 1.297 bei 14.5°. Schwefelammonium und Kalilauge verwandeln es bei gewöhnlicher Temperatur in das Disulfid; aber benzolsulfinsaures und schwefligsaures Natron nehmen ihm keinen Schwefel weg. Benzoltetrasulfid bildet sich auch glatt nach der Gleichung $2C_6H_5 . SH + S_2Cl_2 = (C_6H_5)_2S_4 + 2HCl$ in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. — Toluoltetrasulfid, durch Umkrystallisiren aus Alkohol von dem leichter löslichen Disulfid getrennt, Schmp. 75°, wird langsamer zu Disulfid reducirt, als das ihm sonst gleichende Benzoltetrasulfid. Auch es lässt sich aus Toluolsulfhydrat und Chlorschwefel darstellen. — Benzolsulfonchlorid wird in alkoholischer Lösung von Schwefelwasserstoff zu Thiophenol, Benzoldisulfid und Benzoltetrasulfid reducirt. Auf die Chloride der *p*-Toluolsulfonsäure, *m*-Benzoldisulfonsäure und Sulfobenzid-*m*-sulfosäure wirkt Schwefelwasserstoff nicht ein. Schotten.

Physiologische Chemie.

Die Vertheilung von Antimon in den Organen und Geweben des Körpers unter wechselnden Bedingungen von R. H. Chittenden und Joseph A. Blake (*Studies from the laboratory of physiological chemistry. Yale university* 2, 68—86; New Haven 1887). Nach Prüfung verschiedener Bestimmungsmethoden des Antimons fanden Verfasser die electrolytische Methode nach Classen (*diese Berichte* XVII, 2474; XVIII, 1104) am geeignetsten. Nach Behandlung mit Salzsäure und Kaliumchlorat[1]) wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt und die Lösung des Sulfids in Natriummonosulfid der Electrolyse unterworfen bis zum Eintritt saurer Reaction; während des Auswaschens wurde der electrische Strom unterhalten. Die Controlanalysen lieferten auch unter den ungünstigsten Verhältnissen mindestens 75 pCt. des vorhandenen Antimons. Folgende Tabelle giebt den nach Einführung von Kaliumantimontartrat (oder Antimonprotoxyd) in je 100 g der frischen Organe vorgefundenen Gehalt von Antimon in Milligrammen[2]).

Versuchsnummer	I	II	III	IVa	IVb	Va	Vb	VIa	VIb
Leber	12.21	2.38	4.03	2.40	2.96	5.85	5.24	9.60	2.28
Gehirn	2.18	2.22	—	3.63	4.40	1.51	0.50	Spur	Spur
Herz	2.18	1.47	—	1.93	Spur	0.66	Spur	2.22	Spur
Lungen						0.36	1.28		
Nieren	1.25	5.21	1.72	6.34	1.92	2.15	0.12	7.40	Spur
Magen und Darm	1.08	2.04	—	0.92	15.30	—	—	—	—
Dickdarm	—	—	—	—	3.05	—	—	—	—

[1]) Diese Behandlung war im Urin nicht nöthig, welcher nach Zusatz von ca. 4 pCt. verdünnter Schwefelsäure direct elektrolysirt wurde.

[2]) In Versuch I erhielt eine Katze 0.120 g Kaliumantimontartrat subcutan; Tod nach 2 Stunden; in II ein Kaninchen 0.082 g in drei Dosen; Tod in 22 Stunden; in III eine Katze 0.150 g; Tod nach 4½ Stunden; in IVa ein Kaninchen 0.88 g in zwei Dosen subcutan; Tod in 4½ Stunden, in IVb 0.24 g in zwei Dosen per rectum; Tod während der Nacht; in Va ein Hund im Ganzen 0.762 g Doppelsalz in kleinen Dosen, in Vb im Ganzen 2.073 g Antimonprotoxyd in kleinen Dosen, beides per os; beide Thiere nach 17 Tagen getödtet; in VIa ein Kaninchen im Ganzen 2.34 g Doppelsalz in kleinen Dosen; Tod nach 17 Tagen; in VIb die äquivalente Menge, 1.08 g Antimonprotoxyd; getödtet zur selben Zeit.

In Va enthielten die Speicheldrüsen 2.27, Milz 0.80, Knochen 0.23, Blut 0.15 mg; in Vb enthielt letzteres nur Spuren. Der Urin enthielt in IVb 1.10 mg auf 100 g. — Verfasser bestätigen, dass ein Theil des aufgenommenen Antimons schnell in den Harn übertritt (Orfila), sowie, dass die Leber eine Hauptablagerungsstätte für dasselbe bietet (Nevins, Richardson[1]). Dass leicht lösliche Verbindungen zu stärkerer Anhäufung des Giftes im Gehirn Veranlassung geben, als schwer lösliche, ist in Versuch V angedeutet, aber nicht so ausgesprochen, als in den Versuchen mit Arsen[2]). Herter.

Einfluss des Rückenmarks auf die Zusammensetzung des Blutes und auf den Stoffwechsel von Ch. E. Quinquaud (*Compt. rend. soc. biolog.* [8] **1**, 340—342). Nach Durchschneidung des Rückenmarks am vorderen Ende des Dorsaltheils zeigt sich der Stoffwechsel herabgesetzt; ein Hund, welcher vor der Operation 1.82 g Kohlensäure in 50 L Exspirationsluft während 14 Minuten ausathmete, schied nach derselben nur noch 0.70 g während 15 Minuten aus. In den Fällen, wo nicht Asphyxie die Erscheinungen complicirt, wird nach der Operation das venöse Blut der hinteren Extremitäten reicher an Sauerstoff und ärmer an Kohlensäure gefunden, während das Blut der Lebervenen ärmer an Sauerstoff erscheint, wie aus folgender Tabelle erhellt, in welcher das vor der Operation entnommene Blut mit I. das nachher entnommene mit II bezeichnet ist.

	Blut der Cruralvene		Blut der Lebervene	
	I.	II.	I.	II.
Sauerstoff	9.5	13.5	14.0	7.0 pCt.
Kohlensäure	60.0	40.0	45.0	34.0 »

Je nachdem die grössere Arterialisirung des Körpervenenblutes und die gleichzeitige Verarmung an Sauerstoff im Blut der Bauceingeweide mehr oder weniger ausgesprochen ist, wird der Sauerstoffgehalt im Blut des rechten Herzens sowie auch im arteriellen Blut vermehrt, vermindert oder normal gefunden. Ausser der Asphyxie kann auch die nach der Operation eintretende Abkühlung die Verhältnisse compliciren. Herter.

[1]) Vergl. Reese, *Manual of toxicology*, S. 259; Woodman und Tidy, *Forensic medicine and toxicology*, S. 128; W. B. Richardson, *Amer. journ. med. sciences* **33**, 266, 1857; H. C. Wood, *Therapeutics, materia medica and toxicology*, S. 156.

[2]) Chittenden und Smith, *Amer. chem. journ.* **5**, 8; *Medica-legal journ.* **2**, 237; *Studies from the laboratory of physiological chemistry, Yale University* **1**, 141, New Haven 1885; Sutton, *diese Berichte* XVIII, R. 641.

Vorläufige Notiz über eine krystallinische Säure im Urin, welche stärker reducirt als Glycose von John Marshall (*Med. news*, January 8, 1887). Der Urin eines 37jährigen vollständig gesunden Mannes reducirte grosse Mengen Kupferoxyd entsprechend 83 pCt. Glycose nach einer Bestimmung Marshall's. Trotzdem enthielt derselbe nach Tyson und Wormley keine Glycose. Er war rothbraun gefärbt, nach Zusatz von Natriumhydrat färbte er sich braun von oben herab. Er reducirte nicht Bismuthnitrat, gährte auch nicht und war optisch inactiv. Verfasser isolirte daraus eine schwefel- und stickstofffreie Säure, welcher er den Namen »Glycosursäure« beilegt. Der Urin wurde mit dem halben Volum dreibasischen Bleiacetats (spec. Gew. 1.23—1.24 g) versetzt und der erhaltene Niederschlag nach dem Waschen mit gleichen Theilen Wasser und Alkohol in warmem Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach dem Auskochen des Ueberschusses des letzteren wurde die Lösung mit Bleicarbonat kochend gesättigt, heiss filtrirt und eingedampft, die ausgeschiedenen Krystalle mit Wasser und Alkohol gewaschen, aus Wasser umkrystallisirt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die erhaltene wässerige Lösung bei 70° eingetrocknet. Der Rückstand wurde in Aether aufgenommen und mehrmals aus Aether, zuletzt aus Wasser umkrystallisirt. So wurde die freie Säure in weissen, tetragonalen Prismen erhalten, bei 140° schmelzend und in sternförmig gruppirten Prismen sublimirend. Sie ist leicht löslich in Wasser und Aether, wenig in Chloroform, unlöslich in Benzol, Toluol, Petroleumäther. Die ätherische Lösung färbt sich bei 60° hell weinroth bis purpurn; die Färbung theilt sich den ausfallenden Krystallen mit, zeigt sich aber nicht in wässeriger Lösung. Die Säure wird durch Thierkohle absorbirt. Silbernitrat reducirt sie in der Kälte, mit Eisenchlorid giebt sie eine unbeständige Blaufärbung. Sie liefert Blei-, Baryum- und Calciumsalze. Das Bleisalz krystallisirt in nadelförmigen Prismen, bei 209.5° schmelzend; es ist löslich in heissem Wasser, unlöslich in Benzol, Toluol, Petroleumäther, Alkohol, Aether. Das (Krystallwasser enthaltende) Salz liefert 33.58 pCt. Blei [1]).

Herter.

Einfluss der antithermischen Mittel auf die organischen Oxydationen von F. Henrijean (*Université de Liége, Travaux du laboratoire* L. Frédéricq 1, 113—131). Verfasser, welcher bereits Untersuchungen über den Einfluss des Alkohols auf die Sauerstoffaufnahme publicirte (*diese Berichte* XX, 230), hat seine Untersuchungen auch auf andere die Temperatur herabsetzende Mittel, Kairin, Anti-

[1]) Nach Landolt aus 192 g Bleiacetat, 640 ccm Wasser und 64 g gelbem Bleioxyd bereitet.

pyrin, Natriumsalicylat, Chinin ausgedehnt. Er injicirte dieselben subcutan tracheotomirten Kaninchen, welche an einem modificirten Regnault-Reiset'schen Apparat, ähnlich dem Spirometer Pflüger's je 10 Minuten athmeten. Die Sauerstoffaufnahme wurde bei gesunden Thieren dadurch nicht beeinflusst; die Körpertemperatur wurde nur durch Kairin in nennenswerther Weise herabgesetzt. Folgende Versuche wurden an Thieren gemacht, bei denen septisches Fieber erzeugt worden war.

Vor Injection der Antipyretica		Injicirte Substanz	Nach Injection der Antipyretica		Differenz der Sauerstoff-Aufnahme
Körpertemperatur	Sauerstoffaufnahme pro Kilogramm und Stunde		Körpertemperatur	Sauerstoffaufnahme pro Kilogramm und Stunde	
Grad	Cubikcentimeter	Gramm	Grad	Cubikcentimeter	Gramm
40.6	819.99	0.7 Kairin	39.95 38.4	646.93	—173.06
41.4	1068.06	1.25 Antipyrin	40.6 39.75	911.18	—156.88
41.2	1032.27	2 »	40.9 39.7	864.12	—168.15
41.3	1105.00	2 Natriumsalicylat	40.6 40.1	798.33	—206.67
40.6—40.2	1119.25	3 »	39.3 40.0	924.48	—194.77
41.3—40.2	941.61	1.2 Chinon	40.2 39.7	824.18	—127.42

Bei fiebernden Thieren setzen also die Antipyretica die Sauerstoffaufnahme entschieden herab; Kairin wirkt schneller als Antipyrin, aber auch weniger anhaltend. Diese Wirkung ist nicht durch Vermehrung der Wärmeabgabe zu erklären, wie Murri und Queirolo für das Kairin annehmen, denn sonst würde die Sauerstoffaufnahme Fiebernder dadurch vermehrt werden, wie durch das kalte Bad; sie beruht auf einer Herabsetzung der pathologisch gesteigerten Oxydationsprocesse. Vielleicht ist dieselbe nur eine indirecte, durch Hemmung der fiebererregenden Eigenschaften pathogener Microben bedingte.

Herter.

Ueber die physiologische Wirkung der Blutentziehungen von Léon Frédéricq (*Université de Liége, Travaux du laboratoire* de Léon Frédéricq 1, 133—232). Der erste Theil obiger Preisschrift enthält eine ausführliche Uebersicht einschlägiger Literatur, der zweite eigene Untersuchungen. Zum Studium des Gaswechsels diente ein dem Spirometer Pflüger's ähnlicher Apparat, den er als »Oxygenograph« [1]) bezeichnet; die Kaninchen athmeten mittels Tra-

[1]) Beschreibung und Abbildung im Orig. und in Frédéricq und Nuel, *Traité de physiologie* I, 150.

cheolcanüle nahezu reinen Sauerstoff[1]) während je 6—15 Min. Die an gesunden Thieren während der Verdauung angestellten Versuche ergaben mit wenigen Ausnahmen eine Herabsetzung des Sauerstoffverbrauchs nach dem Aderlass, im Mittel von 642 bis auf 579 ccm (bei 0° und 760 mm Hg) pro Kilogramm und Stunde; hier schreibt Verfasser einer Störung der Verdauung einen bestimmenden Einfluss zu; in vier Versuchen an Thieren, denen fauliges Fleischinfus subcutan injicirt war, wurde einmal eine Steigerung, dreimal eine Herabsetzung der Sauerstoffaufnahme nach dem Aderlass beobachtet. Hatten die Thiere (bis 30 Stunden) vorher keine Nahrung erhalten, so sinkt[2]) nach Verfasser der Sauerstoffverbrauch im Allgemeinen unmittelbar nach dem Aderlass, hebt sich aber nach kurzer Zeit wieder und zwar auf Werthe, welche die vorher beobachteten erreichen oder auch übersteigen können. Gleichzeitige Bestimmungen von Sauerstoffnahme und Kohlensäure-Ausscheidung zeigten, dass der respiratorische Quotient CO_2/O_2 durch den Aderlass so gut wie nicht beeinflusst wird; die erhaltenen Mittelzahlen waren 0.78 und 0.74; die Kohlensäure-Ausscheidung wurde in diesen meist an verdauenden Thieren vorgenommenen Versuchen ebenso wie die Sauerstoffaufnahme fast immer herabgesetzt gefunden. Die stündliche Wärmeabgabe fand Verfasser mittels d'Arsonval's Manometer-Calorimeter[3]) bei verdauenden Kaninchen unmittelbar

[1]) Dass eine Erhöhung des Procentgehalts an Sauerstoffs in der Athmungsluft (bis zu 1 Atm.) die Sauerstoffaufnahme nicht dauernd beeinflusst, geht aus den Versuchen von Regnault und Reiset, de Sains-Martin (*diese Berichte* XVII, Ref. 500), Lukjanow (ibid.) und Frédéricq (*Compt. rend.* 99, 1124) hervor.

[2]) In den mitgetheilten Versuchsprotocollen findet sich indess öfter vor dem Sinken der Sauerstoffaufnahme unmittelbar nach dem Aderlass ein übernormaler Werth notirt, entsprechend den Beobachtungen von Lukjanow (loc. cit.).

[3]) *La lumière électrique* 18. Octobre 1884, 361; *Compt. rend. soc. de biologie* 1884 1885. Die in dem metallenen Calorimetermantel eingeschlossene Luft stellt ein grosses Luftthermometer dar, dessen Erwärmung durch das Thier vermittelst der an einem Manometer abgelesenen Druckerhöhung gemessen wird an den anderen Schenkel des Manometers drückt die Luft des Mantels eines gleich grossen leeren »Compensationcalorimeters«, so dass die während des Versuches etwa eintretenden Schwankungen der Zimmertemperatur und des Barometers die Resultate nicht beeinflussen. Wenn die Ausstrahlung des Apparats durch Blankhalten der Aussenwand gleichmässig erhalten wird, so entspricht die Höhe, welche das Manometer erreicht, nachdem es stationär geworden, einer bestimmten constanten Wärmequelle. Zur Graduirung des von Frédéricq benutzten Apparates dienten mit Hülfe von Eric Gérard ausgeführte Bestimmungen, in welchen ein Platindraht, durch einen constanten elektrischen Strom im Glühen erhalten, als Wärmequelle diente.

nach dem Aderlass herabgesetzt von 9.4—11.9 Cal. auf 9.2—10.52, dagegen bei hungernden Thieren gesteigert von 8.55—10.8 auf 10.95 Cal. Herter.

Ueber die Respiration der Fledermäuse während des Winterschlafs von E. Delsaux (*Université de Liége, Travaux du laboratoire* de Léon Frédéricq 1, 59—67). Delsaux arbeitete mit Plecotus auritus und Vespertilio murinus. Bei einer Lufttemperatur von 6.4—6.7° betrug die Körpertemperatur 7.0—7.2°. Die Respiration war äusserst flach, mit Pausen bis zu 15 Minuten. Verdünnung der Luft (bis auf 50 mm Hg) bewirkte nach 18 Minuten Vertiefung und Beschleunigung der Respiration, dann eine Asphyxie, aus der auch nach 30 Minuten das Thier beim Zulassen der Luft sich wieder erholte. Kohlensäure bewirkt Verstärkung der Athmung und schnelles Erwachen. Folgende Versuchsreihe an 11 Fledermäusen (177.5 g) zeigt, dass die Kohlensäure-Ausscheidung im Winterschlaf mit sinkender Lufttemperatur abnimmt wie bei Kaltblütern.

Luftemperatur Grad	Kohlensäure-Ausscheidung pro Kilogramm und Stunde mg	Luftemperatur Grad	Kohlensäure-ausscheidung pro Kilogramm und Stunde mg
8.1	61.3	0	44.6
8.0	60.4	0	41.7
7.7	58.8	0	43.1
7.5	57.3	0	39.4

Im Zustand des Erwachens schied dagegen ein Plecotus 8400 mg Kohlensäure pro Kilogramm und Stunde aus. Herter.

Einwirkung von Uransalzen auf die amylolytische Wirkung des Speichels und die proteolytische Wirkung von Pepsin und Trypsin von R. H. Chittenden und M. T. Hutchinson (*Studies from the laboratory of physiological chemistry, Yale university* II, 55—67, New-Haven). Verfasser verfolgten quantitativ die störende Wirkung, welche Uranyl-Nitrat und Acetat, Natriumuranylsulfat, Ammoniumuranoxydulsulfat, Kaliumuranylchlorid und Ammoniumuranylcitrat auf die Saccharificirung gekochter Stärke durch menschlichen Speichel ausüben. Verfahren im wesentlichen nach *diese Berichte* XVIII, Ref. 409. Das Uranylnitrat stört schon zu 0.0001 pCt.; zu 0.008 pCt. verhindert es die Zuckerbildung bis auf Spuren. Sehr kleine Dosen der meisten anderen Salze vermehrten das Reductionsvermögen gegenüber der Normalportion (z. B. 0.0003 pCt.

krystallisirtes Ammoniumoxydulsulfat bis auf 116.3 pCt. der Norm).[1]) — Die Versuche mit Pepsinchlorwasserstoffsäure (0.1 pCt.) dauerten je eine Stunde, hier wurde wie in früheren Versuchen (*diese Berichte* XVIII, Ref. 409) nur die Menge des gelösten Fibrins bestimmt; es wurde mit 0.025 bis 2.0 pCt. obiger Salze experimentirt; einige derselben verhinderten die Lösung gänzlich zu 1 pCt.; Kaliumuranylchlorid zeigte unter gewissen Verhältnissen einen fördernden Einfluss. — In ähnlicher Weise wurde die Wirksamkeit von neutraler Trypsinlösung[2]) unter dem Einfluss von Uransalzen geprüft; zu 0.5 pCt. verhinderten dieselben die Lösung von Fibrin. Herter.

Ueber Dehydration der Glucose in Magen und Darm von R. H. Chittenden (*Studies from the laboratory of physiological chemistry, Yale University* II, 46—53). Verfasser konnte ebensowenig wie Ogata[3]) für den Hund die Angaben Pavy's[4]) über das Vorkommen einer Glucose bei 48.8° C. dehydratirenden Ferments im Magen und Darm von Kaninchen oder Katzen bestätigen. Auch die Bildung eines reducirenden Körpers (ähnlich der Maltose nach P.) aus Saccharose, welche P. der Magenschleimhaut zuschrieb, konnte Verfasser nur in einem Fall constatiren, wo die Zuckerlösung 2 Stunden mit der Magenschleimhaut eines in voller Verdauung getödteten Kaninchens erwärmt worden war. Herter.

Einige Bemerkungen über Enzyme von O. Loew (*Journ. für prakt. Chem.* 37, 101—104). Verfasser hält eine Verschiedenheit der thierischen und pflanzlichen Diastase für möglich, weshalb sich behufs der Reindarstellung jener die Anwendung des Bleiacetats empfehlen könne (vergl. *diese Berichte* XX, 58 und XXI, Ref. 103). Unter den die Enzyme tödtenden Mitteln wurde der Formaldehyd besonders wirksam gefunden. Schotten.

---

[1]) Verfasser nehmen hier eine direct fördernde Wirkung gebildeter Acidalbumine an; nach Duggan (*Amer. chem. journ.* 8, 211) erklärt sich die Beobachtung durch Veränderung der Reaction der Flüssigkeiten.

[2]) Bereitet durch Extraction von 20 g trockenem Pankreas mit 200 ccm 0.1 procentiger Salicylsäure, Verdünnen zum Liter, Neutralisiren und Zufügen von Thymol.

[3]) *Arch. für Hygiene* 3, 204, 1885.

[4]) *Chem. News* 49, 128, 140, 155, 162, 172, 183

Analytische Chemie.

Trennung des Zinnoxydes von Wolframsäure von Eduard Donath und Franz Müllner (*Monatsh. f. Chem.* 8, 647—649). Die Mischung von Zinnoxyd und Wolframsäure (wie sie z. B. bei Behandlung von Zinn-Wolframlegirung mit Salpetersäure resultirt) wird mit dem doppelten Volumen Zinkstaub, Zinkpulver oder Zinkfeile sorgfältig verrieben und im bedeckten Porzellantiegel $^1/_4$ Stunde stark geglüht, wobei das Zinnoxyd in Zinn, die Wolframsäure in blaues Wolframoxyd übergeht. Uebergiesst man nun das Product in einem Becherglase mit Salzsäure (1 Th. Säure auf 2 Th. Wasser) und hält die Flüssigkeit im Kochen, bis sich kein Wasserstoff mehr entwickelt, so ist alles Zinn in Lösung gegangen. Die Flüssigkeit wird nun etwas abkühlen gelassen, vorsichtig mit gepulvertem Kaliumchlorat versetzt, bis das blaue Wolframoxyd zu gelber Wolframsäure oxydirt ist und die Lösung absolut nicht mehr blau erscheint. Alsdann verdünnt man sie mit mindestens $1^1/_2$ Volumen Wasser, filtrirt nach 24 Stunden die Wolframsäure ab, wäscht sie zunächst mit salpetersäurehaltigem Wasser, dann mit verdünnter, heisser Ammoniumnitratlösung, glüht und wägt die Säure. — Das Zinn wird durch Differenz berechnet; eine directe Bestimmung desselben durch Fällen mit Schwefelwasserstoff, Rösten etc. darf nicht stattfinden, wenn man Zinkstaub angewandt hat, da der Cadmiumgehalt desselben die Resultate beeinflusst. Ein Bleigehalt des Zinkstaubes bedingt zu hohe Zahlen für Wolframsäure, da er mit dieser zur Wägung gelangt. Gabriel.

Zucker und Stärke in Futterstoffen und deren Bestimmung von E. F. Ladd (*Amer. Chem. Journ.* 10, 49). 5 g der Substanz wurden auf einem Filter mit destillirtem Wasser in kleinen Portionen ausgewaschen, bis die Waschwasser 200 ccm betrugen. Der Rückstand wurde zur Stärkebestimmung getrocknet. In 10 ccm des Filtrates wurde der Zucker mit Fehling'scher Lösung bestimmt. Eine andere Portion des Waschwassers wurde eine halbe Stunde lang mit Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt, dann mit Natriumcarbonat neutralisirt und der Zucker wie oben bestimmt. Die Differenz der beiden Bestimmungen wurde als wasserlösliche, durch die Säure invertirte Substanz (Sucrose) angeführt. Der Rückstand von der Zuckerbestimmung wurde in einer Erlenmeyer'schen Flasche von etwa 250 ccm Inhalt mit 150 ccm Wasser und 5 ccm concentrirter Salzsäure versetzt und die Flasche durch einen Kork verschlossen, welcher eine $3^1/_2$ Fuss lange als Condensator wirkende Glasröhre trug. Die

Flasche wurde 12 Stunden in einem Wasserbade auf 100° erhitzt, dann bis zum nächsten Morgen stehen gelassen, die Flüssigkeit nach dem Filtriren mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht, auf 200 ccm aufgefüllt und in einem Teile derselben der Zucker bestimmt und auf Stärke umgerechnet. Verfasser theilt eine grössere Anzahl von ihm ausgeführter Bestimmungen mit. In 27 Bestimmungen in rothem Klee und ebensovielen in Thimotheegras wurden folgende Maxima und Minima gefunden.

	Klee		Thimothee	
	Maxim.	Minim.	Maxim.	Minim.
Invertzucker . .	5.20	2.60	5.00	2.40
Sucrose	3.80	1.20	7.60	4.68
Stärke	13.90	5.58	22.61	17.55
				Schertel.

Verbesserte Form eines Apparates zur Gasanalyse von J. T. Willard (*Amer. Chem. Journ.* **10**, 53—56).

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 20. März 1888.

Apparate. C. Gerhardt in Bonn. Pipette mit heberartigem Auslaufsrohr und Glaszange. (D. P. 41515 vom 2. März 1887, Kl. 42.) Die an einem Stativ befestigte Pipette wird durch ein seitliches Ansatzrohr von unten her aus einem höherstehenden Vorrathsgefäss gefüllt; die obere Einstellung geschieht durch selbstständiges Abfliessen der überschüssigen Menge durch eine Dafert'sche Ueberlaufsspitze (Chemiker-Zeitung 1886, 340). Der Ablauf der bestimmten Menge Flüssigkeit, die untere Einstellung, geschieht mittelst eines heberartigen Ansatzrohres am unteren Ende der Pipette, welches nach Oeffnung eines daran befindlichen Hahnes nur der bestimmten Menge Flüssigkeit den Ablauf gestattet. An der Ausflussspitze ist eine gekrümmte Glaszange angebracht, an welche sich das schwach gebogene Ausflussrohr anlehnt, um eine völlige Gleichheit des hängenbleibenden Tropfens zu ermöglichen.

R. Richter in Halle a. S. Gasapparat. (D. P. 41980 vom 19. September 1886, Kl. 12.) Auch dieser Apparat ist wie derjenige des Patentes 35121[1]) desselben Erfinders nach dem Princip des Kipp'schen Entwicklers gebaut. Zwischen Säuregefäss und Entwickler ist noch eine Anzahl Gasreinigungs- und Trockenkammern angebracht. Die Säure durchläuft vor Eintritt in den Entwickler einen ausserhalb des Apparates angebrachten Vorwärmer; das gereinigte Gas passirt vor seiner Verwendung einen eigenartigen Gasdruckregulator. Verbindungsrohre zwischen Entwickler und Säuregefäss dienen zum Ausgleich des Druckes in beiden, dessen Nothwendigkeit durch ein elektrisches Läutewerk automatisch angezeigt wird.

J. W. Hyatt in Newark, Essex, U. St. A. Selbstreinigendes Filter. (D. P. 42426 vom 14. Juni 1887, Kl. 85.) Das Filter besteht aus einem rotirenden Gehäuse, in welchem die Filterelemente auf hohlen Scheiben der hohlen Achse angebracht sind. Die zu reinigende Flüssigkeit tritt durch die eine hohle Achse des Gehäuses in dasselbe ein, durchdringt die Filterelemente, gelangt aus diesem in die auf der zweiten hohlen Achse des Gehäuses aufgesetzten hohlen Platten, aus diesen in diese Achse selbst und wird von hier abgeführt. Das Gehäuse ist zum Theil mit Sand gefüllt, um beim Rotiren die Oberfläche der Elemente zu scheuern und zu reinigen.

D. Grove in Berlin. Luftfilter. (D. P. 42527 vom 18. Juni 1887, Kl. 27.) In einem Gehäuse sind Rinnen angebracht, welche mit Flüssigkeit gefüllt sind und in welche mittelst Stäbchen Fäden eingedrückt werden, welche heberartig zu ungleichen Theilen an beiden Seiten der Flüssigkeitsrinnen herabhängen. Diese feuchten Fäden bilden die Filterflächen für die das Gehäuse durchstreichende Luft.

Metalle. A. H. und E. H. Cowles in Cleveland, Ohio, V. St. A. Elektrischer Ofen für metallurgische Operationen.[2]) (D. P. 41914 vom 30. März 1887, Kl. 40.) Die im Ofen einander gegenüberstehenden Elektroden sind hohl und das zu behandelnde Material wird von oben mittelst eines Trichters und einer mit Vorsprüngen versehenen Nachschubstange in der positiven Elektrode in den zwischen beiden Elektroden befindlichen Schmelzraum hinabbefördert. Die durch die Schmelzung des Materials frei werdenden Gase entweichen zwischen dem Isolirmaterial, welches den Schmelzraum bedeckt und die Wandungen des Ofens vor der Einwirkung der Hitze schützen soll, hindurch nach einem seitlich vom Ofen angeschlossenen Condensator. Die das Herabbefördern des Materials im

[1]) Diese Berichte XIX, 3. 372.
[2]) Diese Berichte XVIII, 3. 726; XIX, 3. 322, 515 und 719.

Trichter und in der positiven Elektrode besorgende Nachschubstange wird von einer oberhalb des Ofens liegenden Welle auf- und niederbewegt; mit wachsendem oder abnehmendem Widerstande des Lichtbogens in der Schmelzzone wird auf elektrischem Wege eine Bremsung dieser Antriebswelle angelegt oder beseitigt, um die Zufuhr des Materials durch die Nachschubstange zu variiren.

E. C. Kleiner-Fiertz in Zürich. Verfahren und Apparat zur Herstellung von Aluminium oder anderen Leichtmetallen aus ihren Doppelfluorverbindungen und einem Alkali mittelst des elektrischen Lichtbogens. (D. P. 42022 vom 3. September 1886, Kl. 40.) Das Schmelzen und Zersetzen der der Masse erfolgt ohne äussere Erwärmung durch den elektrischen Lichtbogen zwischen den in der pulverisirten Masse eingebetteten Elektroden, wobei sich das Leichtmetall an der negativen Elektrode abscheidet und das Doppelfluoralkali des Rohmaterials aus der Behälterauskleidung regenerirt werden soll. Zu diesem Zwecke ist der Schmelzbehälter, in welchem die Elektroden einmünden, mit Bauxit oder Thon ausgefüttert. Die negative Elektrode ist vertical mechanisch verstellbar, die positive ist mit einem belasteten Hebel und einem Solenoïd verbunden, um mittelst des elektrischen Stromes selbst die Bewegung der positiven Elektrode nach Bedarf zu verlangsamen.

Alkalien. Löwig in Breslau. Neuerung bei dem Verfahren der Darstellung von Aetzalkali und Kohlensäure mittelst Alkalicarbonats und Eisenoxyd. (D. P. 41990 vom 9. Februar 1887, Kl. 75. Abhängig vom Patent 21593 vom 31. Aug. 1882[1].) Als besonders geeignet für das durch Patent 21593 geschützte Verfahren hat sich das durch Erhitzen von Natriumbicarbonat des Ammoniaksodaprocesses erhaltene kohlensaure Natron erwiesen; hierbei kann das rohe Natriumbicarbonat direct mit der nöthigen Menge Eisenoxyd gemischt und dann zunächst in einem geschlossenen Apparate geglüht werden, um Ammoniak und Kohlensäure zu gewinnen. Hierauf wird das noch warme Gemisch von Monocarbonat und Eisenoxyd dem eigentlichen Zersetzungsprocess durch starkes Glühen unterworfen. Dies geschieht in einem cylindrischen, auf Rollen rotirenden Ofen, welcher von Heizgasen durchzogen wird. An der Innenseite des Ofens stehen abwechselnd Vorsprünge hervor, welche den Zweck haben, die Alkali-Eisenoxydmischung bei der Drehung des Ofens aus der über derselben gelagerten Atmosphäre reiner Reactionskohlensäure herauszuheben und mit den in Vergleich hierzu an Kohlensäure armen Heizgasen in innige Berührung zu bringen, wodurch die Reaction wesentlich beschleunigt werden soll.

[1]) Diese Berichte XVI, 813.

Farbstoffe. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von blauen Tetrazofarbstoffen, die sich vom *p*-Phenylendiamin einerseits und den Naphtolsulfosäuren andererseits ableiten. (D. P. 42011 vom 22. Februar 1887, Kl. 22.) Die aus diesen Berichten XVII, 343, 603, 876, 1350, R. 525, und XVIII, R. 627 bekannt gewordene Reihe der Azofarbstoffderivate des *p*-Phenylendiamins ist bisher technisch unverwerthet geblieben. Nach neueren Beobachtungen besitzen jedoch einzelne, bisher nicht dargestellte Glieder dieser Reihe in ausgezeichnetem Grade die Eigenschaft, Baumwolle ohne Anwendung von Beizmitteln intensiv, luft-, licht- und seifenecht zu färben. — Es sind dies folgende Diazoverbindungen oder Combinationen des Tetrazophenyls mit: a) 2 Molekülen *α*-Naphtol-*α*-monosulfosäure (der Pirasschen Naphtionsäure entsprechend), färbt Baumwolle röthlichblau; die Färbung ist beständig gegen verdünnte Essigsäure und wird durch Natronlauge reinblau; b) 1 Molekül *α*-Naphtol-*α*-monosulfosäure (wie vorstehend unter a) und 1 Molekkl *β*-Naphtol-*α*-disulfosäure (R-Salz) färbt Baumwolle blau, wird weder durch Essigsäure, noch durch Natronlauge verändert. Zur Darstellung der genannten Farbstoffe geht man von dem Griess'schen Amidodiazobenzol (diese Berichte XVII, 603) oder zweckmässiger von der acetylirten Diazoverbindung, dem Nietzkischen Diazoacetanilid (diese Berichte XVII, 343) der Diazoverbindung des Monacetyl-*p*-phenylendiamins aus und lässt zunächst diese Diazoverbindungen auf je 1 Molekül *α*-Naphtol-*α*-monosulfosäure einwirken. Wendet man die acetylirte Diazoverbindung an, so erhält man entsprechend acetylirte Amidoazoverbindungen, aus welchen man dann die Acetylgruppe durch Kochen mit kaustischen Alkalien oder verdünnter Schwefelsäure eliminirt. Die so erhaltene Amidoazoverbindung, *p*-Amidobenzol-azo-*α*-naphtol-*α*-monosulfosäure, wird dann diazotirt und mit einem Molekül *α*-Naphtol-*α*-monosulfosäure, *β*-Naphtylaminmonosulfosäure oder mit *β*-Naphtol-*α*-disulfosäure combinirt. Zur Darstellung der unter b) genannten Farbstoffcombination kann man indessen auch zuerst die *β*-Naphtol-*α*-disulfosäure in den bereits bekannten Amidoazofarbstoff, die *p*-Amidobenzol-azo-*β*-naphtol-*α*-disulfosäure (diese Berichte XVII, 343, 603) überführen, diesen Farbstoff dann diazotiren und schliesslich auf 1 Molekül *α*-Naphtol-*α*-monosulfosäure einwirken lassen.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von violetten Tetrazofarbstoffen, die sich vom *p*-Phenylendiamin ableiten. (D. P. 42814 vom 19. April 1887, Kl. 22. Zusatz zum D. P. 42011 vom 22. Februar 1887; siehe vorstehend.) Nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren lassen sich auch violette Tetrazofarbstoffe durch

Diazotiren der oben als *p*-Amidobenzol-azo-*α*-naphtol-*α*-monosulfosäure bezeichneten Amidoazoverbindung und Combiniren der so erhaltenen Diazoverbindung mit *α*-Naphtol oder *α*-Naphtylamin darstellen.

A. Leonhardt & Co. in Mühlheim, Hessen. Verfahren zur Ueberführug gewisser nach Patent 38735 erhältlicher Farbstoffe in gegen Alkalien beständige Farbstoffe. (D. P. 42466 vom 16. November 1886, Kl. 22. II. Zusatz zum Patent 38735 vom 29. Januar 1886.)[1]) Gewisse Farbstoffcombinationen von Tetrazosulfosäuren mit Phenolen (wie z. B. der Farbstoff aus Tetrazostilbendisulfosäure mit Phenol bezw. Kresol (D. P. 38735) leiden unter dem Mangel, dass die damit gefärbte Faser, speciell die Baumwolle, beim Seifen bezw. bei Behandlung mit schwachen Alkalien einen Farbenumschlag zeigt. In gleicher Weise zeigt das gelbfärbende Condensationsproduct, welches aus Paranitrotoluolsulfosäure durch Behandeln mit alkalischer Lauge entsteht und durch Reduction in Diamidostilbendisulfosäure übergeht, bei seiner Ausfärbung auf Baumwolle, mit Seife oder schwachen Alkalien behandelt, die Umwandlung der gelben Farbe in Roth. — Diese Eigenschaft der genannten Farbstoffe beruht, soweit sie aus Phenolen erhalten werden, auf deren Fähigkeit, basische Salze zu bilden. Diese Salze erzeugen sich beim Behandeln der gefärbten Baumwolle mit Seife oder Alkalien auf der Faser selbst. Indem man nun die Phenolbestandtheile solcher Farbstoffe durch Erhitzen der letzteren mit Lauge von 30 pCt. und Benzylchlorid oder Bromäthyl alkylirt, gelangt man zu neuen Farbstoffen, welche nunmehr genügend echt für die Anwendung in der Färberei und Druckerei sind. — Bei dem aus Paranitrotoluolsulfosäure mittelst alkalischer Lauge erhaltenen Condensationsproduct gelangt man zu einem gleich guten Resultat, indem man dasselbe mit Chlor, Brom oder Salpetersäure behandelt.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld Neuerung an dem in dem Patent 41761 geschützten Verfahren zur Darstellung alkylirter Azofarbstoffe. (D. P. 42771 vom 28. December 1886, Kl. 22. I. Zusatz zum Patent 41761 vom 21. December 1886.)[2]) Wie im Hauptpatent angegeben ist, erhält man sehr schöne blaurothe Farbstoffe, wenn man bei der Einwirkung von Tetrazoverbindungen auf Naphtylamine oder deren Sulfosäuren letztere durch ihre alkylirten Derivate ersetzt. Dieselben Farbstoffe entstehen auch dann, wenn man die durch Einwirkung der Tetrazoverbindungen oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren entstehenden Farbstoffe in neutraler oder alkalischer Lösung mit Alkylchloriden, -Bromiden oder -Jodiden in offenen oder geschlossenen Gefässen behandelt und auf diese Weise

[1]) Diese Berichte XX, 3. 183 und 668.
[2]) Diese Berichte XXI, 3, 72.

die alkylirten Farbstoffe darstellt. Die schönsten Nüancen erzielt man hier bei Verwendung derjenigen Producte, die Derivate des β-Naphtylamins sind.

A. F. Poirrier, Z. Roussin und D. A. Rosenstiehl in Paris. Verfahren zur Darstellung rothvioletter bis schwarzvioletter Azofarbstoffe. (D. P. 42992 vom 25. August 1887, Kl. 22.) Die Diazoderivate der *m*- oder *p*-Sulfanilsäure, der *o*- oder *p*-Toluidinsulfosäure werden mit α-Naphtylamin combinirt, darauf von neuem diazotirt und alsdann mit Metaphenylendiamin, Metatoluylendiamin oder Resorcin combinirt. Die Art der Zubereitung ist für alle diese Producte dieselbe. Die vom Resorcin herrührenden Farbstoffe sind rothviolett, alle übrigen schwarzviolett. Alle diese Farbstoffe besitzen unter anderen Eigenschaften diejenige, Baumwolle im alkalischen Bade, Wolle und Seide im neutralen, alkalischen oder sauren Bade zu färben und mit den allgemein in der Färberei angewendeten verschiedenen Beizen oder Salzen lebhafter zu werden.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung dialkylyrter Amidodiphenyl- und Phenylnaphtylketone. (D. P. 42853 vom 2. August 1887, Kl. 22. Zusatz zum Patent 41751 vom 10. April 1887[1].) Die im Patent 41751 beschriebenen Dialkylamidobenzophenone lassen sich auch aus disubstituirten Amiden der Benzoësäure darstellen. Technisch wichtig sind das Dimethylamidobenzophenon aus Benzomethyl- oder Benzoäthylanilin mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid und das Diäthylamidobenzophenon aus Benzomethylanilin mit Diäthylanilin und Phosphoroxychlorid dargestellt. — Wie die Anilide der Benzoësäure verhalten sich auch die der substituirten Benzoësäuren oder der α- oder β-Naphtoësäuren; dargestellt wurden: Dimethylamidophenyl-*m*-Nitrophenylketon und Dimethyl- bezw. Diäthylamidophenyl-α- bezw. β-Naphtylketon, welche zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden sollen.

O. Korschelt in Zittau. Herstellung von Blauholzextract. (D. P. 42670 vom 13. März 1887, Kl. 22.) Dem zur Extraction von Blauholz dienenden Wasser werden Borate, Phosphate oder Silicate der fixen Alkalien zugesetzt oder dieser Zusatz geschieht zu dem mit reinem Wasser erhaltenen Extract vor oder während des Eindampfens. Beim Eindampfen geht man nicht über das specifische Gewicht 1.27 hinaus, weil sonst die Zersetzung des Hämatoxylin-Moleküls weiter fortschreitet als bis zu dem nach diesem Verfahren angeblich erhaltenen neuen Farbstoff. Das so gewonnene Extract soll bedeutend ergiebiger als das nach älteren Methoden dargestellte sein.

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 73.

Farben. K. C. Schnitger in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Oelfarben und Malmitteln, welche eventuell unter Benutzung eines passenden Malgrundes durch Erwärmen gehärtet werden. (D. P. 42469 vom 7. April 1887, Kl. 22.) Zur Beschleunigung und Erleichterung der Technik der Oelmalerei werden härtbare Oelfarben dadurch hergestellt, dass die Farbkörper unter Zusatz von Schellack mit Carnaubawachs oder Palmwachs fein verrieben und auf 100 — 120° zur Schmelzung und innigen Vermischung erhitzt werden. Nach dem Erkalten wird das für gewöhnliche Oelfarben übliche Bindemittel zugesetzt und abermals fein verrieben. Die so hergestellten Oelfarben lassen sich nach dem Auftragen auf die Bildfläche durch kurzes Erwärmen auf 40 — 80° am besten mit Hülfe eines Reflectors härten, so dass sie dann zur weiteren Uebermalung geeignet sind. Der neue Malgrund wird hergestellt durch Ueberziehen der gebräuchlichen Unterlagen mit einer Mischung aus Wachs mit Fetten und Harzen; derselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur für das Bindemittel der Oelfarben undurchlässig, saugt aber bei 40 — 80° einen Theil desselben auf, so dass auch in diesem Falle durch kurzes Erwärmen der frisch bemalten Stelle ein schnelles Erhärten der Farbe erfolgt.

Photographie. J. E. Jacobsthal in Charlottenburg. Combination von photographischen Objectiven mit Polarisationskörpern. (D. P. 42281 vom 22. Juni 1887. Kl. 57.) Um bei photographischen Aufnahmen von spiegelnden Flächen z. B. Metall- oder Glasflächen, Oberflächen von Oelgemälden etc. den störenden Einfluss der Glanzlichter zu beseitigen, werden vor oder hinter dem Objectiv oder auch innerhalb des aus mehreren Linsen zusammengesetzten Linsensystems Polarisationskörper. z. B. Nicol'sche Prismen oder Turmalinplatten drehbar angeordnet. Die Glanzlichter bestehen vorwiegend aus polarisirten Lichtstrahlen und können daher durch Polarisationskörper vollständig oder theilweise ausgelöscht werden.

Berichtigungen für die Referate.

Jahrg. XXI,	No. 5,	Ref.,	S. 177,	Z. 19 v. u.	lies:	»Acetylene und des Dimethylallens« statt »Acetylene des Dimethylallens«.
» »	» 5,	»	» 177,	» 17 v. u.	lies:	»Faworsky« statt »Jaworsky«.
» »	» 5,	»	» 178,	» 20 v. o.	lies:	» » »
» »	» 5,	»	» 178,	» 9 v. u.	lies:	» » »

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

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber Valenz, Validität und Restaffinität von J. F. Heyes (*Philos. Mag.* 25, 297). Erörterungen über das Valenzproblem im Anschluss an eine vorangehende Abhandlung (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 220). Horstmann.

Ueber die abnehmende Löslichkeit der Sulfate von A. Etard (*Compt. rend.* 106, 740). Es werden eingehendere Mittheilungen gemacht über die Löslichkeit der Sulfate des Eisens, des Cadmiums, des Magnesiums, des Lithiums und des Rubidiums, ferner des Kaliumseleniats und der selenigen Säure. Verfasser hat constatirt, dass die Löslichkeit des Ferrosulfats bei 156°, des Cadmiumsulfats bei ca. 215°, verschwindend klein geworden ist (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 132). Horstmann.

Ueber die Bildungswärme des zweibasischen Natriumglycerinats von de Forcrand (*Compt. rend.* 106, 746). Die Untersuchung bezieht sich auf die Verbindung $C_3H_6Na_2O_3$, die indessen sehr unbeständig ist, so dass sie nicht rein dargestellt werden konnte. Horstmann.

Bestimmung des Moleculargewichtes der Raffinose nach der plasmolytischen Methode von Hugo de Vries (*Compt. rend.* 106, 751). Die osmotische Wirkungsfähigkeit gelöster Substanzen kann ebenso gut wie die Erniedrigung des Gefrierpunktes oder der Dampfspannung zur Bestimmung des Moleculargewichtes verwerthet werden. Der Verfasser verglich die osmotischen Kräfte von Rohrzucker und Raffinose nach der von ihm angegebenen Methode (Wirkung auf lebende Pflanzenzellen, *Compt. rend.* 97, 1083). Aus den Beobachtungen folgt, dass das Moleculargewicht der Raffinose durch die Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ ausgedrückt werden muss, in Uebereinstimmung mit der Ansicht von Loiseau und von Scheibler. Horstmann.

Ueber die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes: Antwort an Hrn. Le Chatelier von P. Duhem (*Compt. rend.* 106, 846). (Vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 132, 164 und 218.) Horstmann.

Versuche über die Anwendung des Calorimeters von Thompson zur Bestimmung des Heizwertes der Steinkohle von Scheurer-Kestner (*Compt. rend.* 106, 941). In dem Calorimeter von Thompson verbrennt ein Gemisch von Kohle mit Kaliumchlorat und Nitrat; die Verbrennungsgase entweichen aus einer Glocke durch das Wasser des Calorimeters. Der Verfasser stellt durch Vergleichung fest, dass mit dem Apparat der Wärmewerth der Kohle für praktische Zwecke hinlänglich genau bestimmt werden kann.

Horstmann.

Ueber die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes von Le Chatelier (*Compt. rend.* 106, 1008). Bezieht sich immer noch auf die Polemik des Verfasser gegen Duhem (vergl. oben).

Horstmann.

Ueber die Gesetzmässigkeit im Absorptionsspectrum eines Körpers von Fr. Stenger (*Ann. Phys. Ch.* N. F. XXXIII, 577). Der Verfasser stellt die Hypothese auf, dass das Absorptionsspectrum eines Körpers wesentlich von der Grösse seiner physikalischen Moleküle abhängig sei, und giebt Andeutungen, wie diese Abhängigkeit in Zukunft näher erforscht werden könne. Horstmann.

Ueber Knallgasexplosion von A. von Oettingen und A. von Gernet (*Ann. Phys. Ch.* N. F. XXXIII, 586). Die Lichterscheinung, welche die Explosion von Knallgas in einem geschlossenen Eudiometer begleitet, wurde durch einen rotirenden Spiegel auseinander gelegt und photographisch fixirt. Da das verbrennende Knallgas selbst keine wirksamen Strahlen aussendet, so musste die Gefässwandung mit geeigneten Metallsalzen bedeckt werden, um photographische Bilder zu erhalten. Es zeigte sich das Bild fortschreitender Wellen, welche an den Enden des Eudiometers wiederholt zurückgeworfen werden. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit derselben beträgt, in Uebereinstimmung mit Berthelot, anfänglich bis 2000 m und mehr, später, in Folge der Abkühlung des Gasgemisches, weniger (bis 600 m beobachtet). Die im Bilde sichtbaren Wellen stellen indessen nicht die Fortpflanzung der Explosion selbst dar, die unsichtbar bleibt; man sieht nur noch die durch die Explosion erzeugten Stosswellen. Man bemerkt aber neben einer Hauptwelle eine oder mehrere Nebenwellen, welche der Hauptwelle parallel laufen. Die Verfasser sehen darin eine Bestätigung der Ansicht Bunsen's, wonach die Verbrennung des Knallgases nicht auf einmal erfolgt, sondern succesive in einer Reihe von Partialexplosionen. Horstmann.

Das Wärmeleitungsvermögen harten und weichen Stahles von Fr. Kohlrausch (*Ann. Phys. Ch.* N. F. XXXIII, 678). Verfasser stellt die interessante Thatsache fest, dass weicher Stahl um beinahe 80 pCt. besser die Wärme zu leiten vermag, als harter. Auch das Leitungsvermögen für Elektricität erscheint in gleichem Verhältniss verschieden, entsprechend dem Gesetze von Wiedemann und Franz.

Horstmann.

Ueber die kinetische Theorie unvollkommener Gase von L. Natanson (*Ann. Phys. Ch.* N. F. XXXIII, 683). Mathematische Entwicklungen.

Horstmann.

Das Gleichgewicht in der Wasseraufnahme zwischen verdünnter Schwefelsäure und wasserhaltigen Salzen von W. Müller-Erzbach (*Zeitschr. physik. Chemie* II, 113). Die Versuche wurden mit unterschwefligsaurem Natron und mit essigsaurem Blei angestellt.

Horstmann.

Versuch den Einfluss der Volumänderung der Gefässe bei Messungen der Compressibilität von Flüssigkeiten zu eliminiren von J. J. Boguski (*Zeitschr. physik. Chemie* II, 120). Die vorgeschlagene Methode lässt sich ohne die beigegebene Zeichnung nicht beschreiben.

Horstmann.

Ueber die Zersetzung der Ammoniaksalze durch Bromwasser von S. Raich (*Zeitschr. physik. Chemie* II, 124). Die Zersetzung des Ammoniaks durch Bromwasser verläuft mit verschiedener Geschwindigkeit, je nachdem man freies Ammoniak oder Ammoniaksalze dem Versuche unterwirft, und zwar wird die Reaction durch die Gegenwart der Säuren im Verhältniss ihrer Affinitätsgrössen verzögert. Die Ammoniaksalze der stärksten Säuren zersetzen sich am langsamsten.

Horstmann.

Studien zur chemischen Dynamik. VI: Ueber Oxydations- und Reductionsvorgänge von W. Ostwald (*Zeitschr. physik. Chemie* II, 127). Verfasser hat gefunden, dass alle Oxydations- und Reductionsvorgänge durch die Gegenwart freier Säuren proportional deren Affinitätscoëfficienten beschleunigt werden. Nähere Angaben werden in der vorliegenden Abhandlung zunächst über die Reduction der Bromsäure und der Chromsäure durch Jodwasserstoff gemacht. Beispielsweise sei angeführt, dass bei 25° in dem untersuchten Gemische von Bromsäure und Jodwasserstoff die Hälfte des Jods ausgeschieden war: ohne Zusatz nach 164 Minuten, bei Zusatz von Essigsäure nach 157 Min., bei Zusatz einer entsprechenden Menge Chlorwasserstoff oder Salpetersäure aber schon nach ca. 37 Min. — Eine bemerkenswerthe Ausnahme von der allgemeinen Regel macht die Chromsäure, insofern dieselbe die Reaction

zwischen Bromsäure und Jodwasserstoff weit mehr beschleunigt, als die Grösse ihres Affinitätscoëfficienten erwarten lässt. Bei denselben Mengenverhältnissen wie vorher ist in Gegenwart von Chromsäure die Hälfte des Jods bereits nach etwa einer Minute ausgeschieden, während doch die Chromsäure sonst nur etwa halb so stark erscheint, als die Chlorwasserstoffsäure. Durch Zusatz von etwa einem Zehntel Aequivalent Chromsäure erreicht die Umsetzung nach zehn Minuten den gleichen Betrag, und ein Hundertstel Aequivalent macht die Reactionsgeschwindigkeit reichlich doppelt so gross als ohne Zusatz. Die Beschleunigung ist annähernd proportional mit der Menge der zugesetzten Chromsäure, diese wird aber durch die Reaction nicht verändert. Man hat es also mit einer reinen »Contacterscheinung« zu thun, die mit der Wirkung der Stickstoffoxyde bei der Oxydation der schwefligen Säure verglichen werden kann. Eine Erklärung lässt sich aber nicht auf die Annahme gründen, dass die Chromsäure abwechselnd reducirt und oxydirt würde, denn der Zusatz eines Chromoxydsalzes übt keine entsprechende Wirkung aus. Ueberdies wird durch eine solche Erklärung gerade das wesentliche der Erscheinung, die enorme Beschleunigung der betrachteten Reaction durch die Gegenwart der Contactsubstanz, nicht besser verständlich. — Diegleiche beschleunigende Wirkung wird übrigens von mehreren Substanzen ausgeübt, so namentlich von den Ferrosalzen. Eine grössere Anzahl von Substanzen wurde in Bezug auf die fragliche Eigenschaft, theils messend, theils nur qualitativ, untersucht. Ein Zusammenhang mit andern Eigenschaften liess sich aber noch nicht erkennen, weshalb auch die mögliche Ursache der Erscheinungen nicht näher erörtert wird. Horstmann.

Ueber die Beziehungen zwischen chemischer und elektrischer Energie von J. Fargas (*Zeitschr. physik. Chemie* II, 149). Thermodynamische Rechnungen, die im Originale nachgesehen werden müssen. Horstmann.

Ueber die carmoisinrothe Linie der phosphorescirenden Thonerde von William Crookes (*Chem. News* 55, 25—27). Verfasser theilt zunächst mit, dass er neuerdings die Spectren von Thonerde und Spinell mit Hülfe eines sehr genauen Apparates beobachtet hat. Das Spectrum der Thonerde besteht erstens aus ein Paar ausserordentlich schwachen Bändern, welche von der charakteristischen, rothen Linie gefolgt sind. Alsdann kommt ein Paar feiner orangerother Linien, hinter denen sich ein dunkler Zwischenraum befindet, und diesen folgt ein continuirliches, nach dem Grünen sich ausdehnendes Spectrums. — Das Spinellspectrum zeigt im äussersten Roth ein schwaches, doppeltes Band und dann die rothe Linie, welche jedoch hier nicht so hell und scharf ist. Es folgen dann vier rote Bänder, von denen das vierte weiter und undeutlicher als die

anderen ist. Bei den meisten Spinellen verschwindet hier das Spectrum; bei einigen macht sich aber noch eine helle Concentration des Lichtes im Grünen bemerkbar. Der Verfasser wendet sich nun gegen den Einwurf von Lecoq de Boisbaudran (*diese Berichte* XX, 5, Ref.), dass die rothe Fluorescenz des Aluminiums nicht eintrete, wenn das Aluminium rein sei, sondern dass sie erst durch die Anwesenheit geringer Mengen von Chromoxyd hervorgebracht werde. Zur Prüfung dieser Behauptung wurde reine Thonerde, in welcher sich Chrom auf keinem Wege nachweisen liess, der Fractionirung unterworfen. Die die rothe Linie gebende Thonerde concentrirte sich nach dem einen Ende der Fractionirungen zu, während am anderen Ende die Thonerde zuweilen mit grünlicher Farbe und manchmal überhaupt kaum phosphorescirte, indem die rothe Linie entweder sehr schwach oder gänzlich abwesend im Spectrum war. In keinem Falle aber konnte Chrom an irgend einem Ende der Fractionirung nachgewiesen werden. Zur Erklärung dieser Erscheinung könnten vier Annahmen gemacht werden: 1) die rothe Linie kommt der Thonerde zu, kann aber durch eine begleitende Erde, welche sich nach dem einen Ende der Fractionirungen concentrirt, unterdrückt werden. 2) Die rothe Linie wird nicht durch Aluminiumoxyd, sondern durch die Gegenwart einer anderen Erde bedingt. 3) Die rothe Linie gehört der Thonerde an; doch sind zur vollen Entwicklung dieser Linie gewisse, noch nicht näher ermittelte Vorsichtsmaassregeln inne zu halten. 4) Die Thonerde ist ein zusammengesetztes Molekül, dessen einer Bestandtheil die rothe Linie giebt. Gemäss dieser Hypothese würde die Thonerde der Yttria analog sein (vergl. *diese Berichte* XIX, 738 Ref.). Freund.

Ueber ein scharfes Linienspectrum der phosphorescirenden Thonerde von William Crookes (*Chem. News* 56, 59—62, 72—74). Zur weiteren Prüfung des von Lecoq de Boisbaudran gemachten Einwandes (vergl. das vorangehende Referat) hat der Verfasser die Methoden genauer untersucht, welche zur Trennung des Chroms und Aluminiums dienen. Aluminiumsulfat wurde mit einer Lösung von Chromalaun im Verhältniss 10.000 : 1 gemischt, Natronlauge bis zur Wiederauflösung zugefügt und das Ganze gekocht. Selbst wenn man dies Verhältniss auf 50.000 : 1 steigert, liess sich noch ein Niederschlag von Chromoxyd erhalten. Ferner wurde ein Gemisch von schwefelsaurem Aluminium und Chromalaun im Verhältniss 50.000 : 1 in der Kälte mit einem Ueberschuss von Natronlauge versetzt; man leitete dann Chlor in die klare Flüssigkeit und filtrirte von der ausgefallenen Thonerde ab. Im Filtrat liess sich Chrom mit Leichtigkeit nachweisen. Endlich hat der Verfasser noch bewiesen, dass auch durch Fractionirung sehr kleine, dem Alaunsulfat zugefügte Mengen von Chromalaun sich wieder entfernen lassen und zwar zeigte es sich,

dass das Chrom den Weg nach den niedrigeren Fractionirungen zu nimmt. Thonerde, welche doppelt nach den ersten beiden Methoden gereinigt worden war, wurde nun in das Sulfat verwandelt, dieses in den Ammoniumalaun überführt und letzterer der Fractionirung unterworfen. Das Phosphorescenzspectrum der ersten Fractionen war dem früher beschriebenen Aluminiumspectrum ähnlich, erlitt aber bei den höheren Fractionen eine bemerkenswerthe Veränderung. Das continuirliche Spectrum wurde schwächer und unter demselben zeigte sich ein System scharfer Linien, die um so deutlicher wurden, je weiter man die Fractionirung trieb. In dem Maasse, wie das continuirliche Spectrum verschwand, wurde die rothe Linie auch schwächer. Das neue Spectrum hat der Verfasser genau gemessen und durch eine Reihe von Holzschnitten, welche der Abhandlung beigefügt sind, die Intensität und Lage der Linien veranschaulicht. — Gegen das niedrigere Ende der Fractionirungen zu, gab das Spetrum der phosphorescirenden Thonerde die rothe Linie in grosser Klarheit. Auch jetzt lässt Verfasser es unentschieden, welches das active Agens sei, bestreitet nur wie früher, dass dieses das Chrom sei. Freund.

Ueber scharfe Linienspectra von phosphorescirender Yttria und Lanthana von William Crookes (*Chem. News* 56, 62—81). Wenn man Yttria, welche aus dem Sulfat mittelst Ammoniak gefällt ist, bei einer unter Rothgluth befindlichen Temperatur trocknet, so phosphorescirt dieselbe nicht (vergl. *diese Berichte* XVI, 1689 Ref.). Erhitzt man aber gefällte Yttria bis zur Weissgluth, so phosphorescirt sie mit grossem Glanz und klarem, gelben Licht und giebt im Rohr für strahlende Materie ein sehr schönes, aus scharfen Linien bestehendes Spectrum. Im Rothen befinden sich zwei Gruppen von Linien, die von einer sehr hervorstechenden, bei etwa $\frac{1}{\lambda^2}$ 255 liegenden, orangefarbenen Linie gefolgt sind. Dann kommen mehrere schwächere und eine intensiv citronengelbe Linie, die sich bei genauerer Betrachtung als doppelt erweist. Hierauf folgt ein schwach grünes Band und zwei glänzende Gruppen grüner Linien, dann ein verhältnissmässig klarer, dunkler Raum, ferner ein weites, blaues, aus zahlreichen, feinen Linien bestehendes Band und endlich ein ähnliches Bündel von Linien im Violetten. — Ein Specimen von weiter Lanthana, welches stark geglüht worden war, gab folgendes Spectrum: Im Rothen befand sich eine rothe Linie, ähnlich der des Aluminiums; hierauf kam ein Paar rother Linien, von denen die erste zusammengesetzt ist; alsdann war ein Paar grüner Linien sichtbar und endlich ein anderes, weit getrenntes Paar von blaugrüner Farbe. Die Spectren werden durch Zeichnungen, die der Abhandlung beigefügt sind, anschaulich gemacht. Freund.

Ueber das Spectrum der Oxyhydrogenflamme von G. D. Liveing und J. Dewar (*Chem. News* **57**, 53). Die Verfasser haben gefunden, dass sich das Spectrum der Oxyhydrogenflamme mit abnehmender Intensität in die sichtbare Region einerseits und weit in die ultraviolette andererseits erstreckt. Freund.

Das neue Goldchlorirungsverfahren von Newbery-Vautin (*Berg- und hüttenmsch. Ztg.* 1888, 69) unterscheidet sich von den früheren dadurch, dass die Chlorirung unter Druck vorgenommen wird. Das durch Rösten von Schwefel, Arsenik, Antimon befreite Erz wird in ein drehbares eisernes Fass, dass mit Blei und Holz gefüttert ist, eingefüllt; einer Beschickung von 30 Centner werden dann die nöthigen Mengen Wasser, sowie Schwefelsäure und Chlorkalk zur Entwicklung von Chlor zugefügt. Nachdem das Mannloch dicht verschlossen, wird Luft von hinreichendem Druck (4 Atm.) in den Apparat gepresst und das Fass 4 Stunden lang in Rotation erhalten. Die Goldlauge wird hierauf gut abgesogen und, wie gewöhnlich, weiter verarbeitet. Freund.

Ueber die Reaction zwischen Gold und Chlor; Darstellung der Verbindung Au_2Cl_4 von Julius Thomsen (*Journ. prakt. Chem.* [2] **37**, 105—108). Gegenüber den Angaben von G. Krüss und F. W. Schmitt (in *diesen Berichten* XX, 2634), welche auf Grund ihrer Versuche die Existenz des von J. Thomsen beschriebenen Golddoppelchlorides Au_2Cl_4 (*Journ. prakt. Chem.* [2] **18**, 337) bestreiten, hält Verf. an der Existenz dieser Verbindung fest. Zur sicheren Darstellung derselben bedient er sich einer U-Röhre, deren einer Schenkel durch eine weite Probirröhre gebildet wird, an welche unten eine Gaszuleitungsröhre angeblasen ist, welche den anderen dünneren Schenkel bildet. Die weitere Röhre wird mit etwa 50 g schwammförmigen Goldes beschickt und mit einem Korke verschlossen, durch welchen eine rechtwinklig nach unten gebogene Abzugsröhre gesteckt ist. Das enge Rohr wird mit einem Chlorentwicklungsapparate verbunden, welcher einen raschen Strom trockenen Chlors liefert. Man erwärmt den unteren Theil der weiten Röhre, bis die Reaction eingeleitet ist und steckt sodann den Absorptionsapparat mit Baumwolle umwickelt in ein Becherglas, um rasche Abkühlung zu verhüten. Die Ableitungsröhre lässt man in Wasser tauchen. Die Absorption erfolgt anfangs so vollständig, dass nur wenige Luftblasen durch das Wasser treten. Ist die Absorption beendet, verdrängt man das nicht absorbirte Chlor. Durch Wägen der Röhre wird man finden, dass auf 1 Atom angewandten Goldes etwas mehr als 2 Atome (2.05—2.15) Chlor aufgenommen worden sind. Arbeitet man mit einem zu schwachen Chlorstrom, so wird die Reaction bald erlöschen.

Sucht man dann durch äussere Erwärmung die Reaction wieder zu beleben, so wird bereits fertig gebildetes Auroaurichlorid zersetzt werden.

Schertel.

Ueber ein basisches Thonerdesulfat von Carl Böttinger (*Ann.* 244, 224—227). Erhitzt man Aluminiumsulfat, Kochsalz und Wasser in einem böhmischen Glasrohr 2—3 Stunden lang auf 130—140°, so scheidet sich ein schweres, weisses Pulver ab, welches sich nicht in Wasser und Essigsäure, spärlich in heisser Salzsäure und leicht in warmer Lauge löst, die Zusammensetzung $Al_2O_3 . SO_3 + 6H_2O$ besitzt und bei schwacher Dunkelrothgluth 2 Mol. Wasser verliert.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Zink auf Schwefelsäure von V. H. Veley (*Chem. News* 56, 221). Bezugnehmend auf eine Untersuchung von Spring (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 530) teilt der Verfasser mit, dass er mit Versuchen beschäftigt sei, das Verhältnis der Auflösung von Metallen in Säuren festzustellen. Die Bedingungen habe er dabei so gewählt, dass frische Oberflächen einer regulären, geometrischen Metallfigur der Einwirkung preisgegeben und dass die Umsetzungsproducte aus der Nähe der sich lösenden Metalle entfernt würden, um die Wirkung der lokalen Temperatursteigerung auf ein Minimum zu reduciren.

Freund.

Ueber die Wirkungen, welche kleine Mengen Wismuth auf die Ductilität von Silber ausüben von J. Scully (*Chem. News* 56, 224—226, 232—234).

Freund.

Weitere Beiträge zur Metallurgie des Wismuths von Edward Matthey (*Proc. Roy. Soc.* XLIII, 1887, 172). Im Anschluss an seine früheren Versuche (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 313) hat der Verf. ein Verfahren ausgearbeitet, Wismuth, welches mit Kupfer verunreinigt ist, auf trockenem Wege von diesem zu befreien. Zu diesem Zwecke wird das geschmolzene Metall mit Wismuthsulfid behandelt, und so das vorhandene Kupfer in Schwefelkupfer verwandelt. Nach dieser Methode kann eine völlige Trennung herbeigeführt werden, selbst wenn nur $^1/_{10}$ pCt. Kupfer sich in der Legirung vorfindet.

Freund.

Beiträge zur Kenntniss des Elementes Silicium von H. N. Warren (*Chem. News* 57, 54). Zur Darstellung von Silicium empfiehlt der Verf. Siliciumeisen in dünnen Streifen unter Anwendung einer aus zwei Eisenchloridzellen gebildeten Batterie in verdünnter Schwefelsäure aufzulösen. Der Rückstand, bestehend aus Graphit, Kieselsäure und Silicium, wird nach dem Trocknen in einem Strom von Kohlensäure zur Rothgluth erhitzt und dann zusammen mit Zink in einem eisernen, an beiden Enden verschraubten Rohr zwei Stunden lang bei heller Rothgluth erhalten. Der Zinkregulus hinterlässt nach

dem Behandeln mit Salzsäure das Silicium in krystallinischem Zustande. Wendet man Aluminium anstelle von Zink an und erhitzt bis zur Weissgluth, so gewinnt man graphitartiges Silicium. Erwähnenswert ist es ferner, dass sich die drei Modificationen des Siliciums durch geeignete Mittel aus der krystallinischen in die graphitartige und in die amorphe sowie vice versa überführen lassen. Erhitzt man Kieselfluorkalium mit Aluminium zur Weissgluth, so hat das Silicium die graphitartige Form; wendet man eine Legirung von Zinn mit 10 pCt. Aluminium an, so entsteht die krystallinische Modification; gebraucht man eine sehr kleine Menge Aluminium ohne irgend welches Zinn, so ist das ausgeschiedene Silicium amorph. Freund.

Analyse eines krystallinischen Ablagerungsproductes, gebildet bei der Darstellung von Natriumbicarbonat nach dem Ammoniakverfahren von George W. Leighton (*Chem. News* 57, 3). Das vom Verfasser untersuchte Product hatte sich an der inneren Wand eines eisernen Behälters abgelagert, in welchem ein Gasgemenge, bestehend aus Ammoniak, Kohlensäure und wenig Schwefelwasserstoff, durch eine Lauge geleitet wurde, in der sich Chlornatrium, Chlormagnesium, Calciumchlorid und Calciumsulfat befand. Den Analysen zufolge ist die Substanz ein Doppelcarbonat von Magnesium und Natrium, welches in molecularem Verhältniss mit Kochsalz gemischt ist. Freund.

Wasserstoffamalgam (Molloy's und Rae's elektrische Amalgamirverfahren) (*Berg- und Hüttenmsch. Ztg.*, 1888, 70). Werden »strenge« Golderze mit Quecksilber zusammen gebracht, so wird letzteres trocken, d. h. es überzieht sich mit einer Oxydhaut, welche die Berührung zwischen den Goldtheilchen und dem reinen Quecksilber verhindert. Die Extraction des Goldes bleibt dann unvollkommen und durch Verstäuben des oxydirten Quecksilbers tritt ein Verlust ein. Diese Schwierigkeit hat Molloy in der Weise umgangen, dass er in die Mitte der das Quecksilber haltenden Pfanne eine poröse Zelle einführte. In dieser befindet sich ein Bleicylinder und eine Lösung von Glaubersalz. Der Bleicylinder ist mit dem positiven, das Quecksilber in der Wanne mit dem negativen Pole eines kleinen Dynamo in Verbindung. Der an der Oberfläche des Quecksilbers sich abscheidende Wasserstoff bildet Amalgam und dieses mit Wasserstoff beladene Quecksilber kann sich in Berührung mit den Erzen nicht oxydiren. Das Verfahren von Rae beruht auf demselben Princip. Freund.

Reduction von Kaliumdichromat durch Oxalsäure von C. H. Bothamley (*Chem. Soc.* 1888, 159—164). Wird lufttrockene Oxalsäure mit feingepulvertem Kaliumdichromat, welches vorher geschmolzen worden war, innig gemischt, so erfolgt beim Stehen in der

Kälte nach einigen Stunden eine Reaction; dieselbe tritt sofort ein, wenn die Mischung auf 30—35° erwärmt wird. Die Masse wird halbflüssig, schwillt auf und schwärzt sich unter starker Erhöhung der Temperatur; Kohlensäure und Wasserdämpfe entweichen. Hat man gleiche Mengen Dichromat und Oxalsäure gemischt, so verläuft die Reaction nach der Gleichung $2K_2Cr_2O_7 + 6H_2C_2O_4 = Cr_2(C_2O_4)_3 + 6CO_2 + 6H_2O + 2K_2CrO_4$. Lässt man zwei Gewichtstheile Dichromat auf ein Gewichtstheil Oxalsäure einwirken, so findet folgende Reaction statt: $4K_2Cr_2O_7 + 6H_2C_2O_4 = 2Cr_2O_3 + 6H_2O + 12CO_2 + 4K_2CrO_4$. — Mischt man sorgfältig entwässerte Oxalsäure mit Kaliumdichromat, so findet in der Kälte keine Einwirkung statt; bei 30° erfolgt sie wie mit der wasserhaltigen Säure. Schertel.

Ueber die Gewinnung von tetrathionsauren Salzen aus Wackenroder's Lösung von Th. Curtius und F. Henkel (*Journ. pract. Chem.* (2) **37**, 137—149, siehe auch *diese Berichte* XIV, 2238). Möglichst concentrirte Wackenroder'sche Lösung, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die bei 0° gesättigte, wässrige schweflige Säure bereitet, wurde allmählich mit einem grossen Ueberschusse von reinem Baryumcarbonat versetzt und mehrere Stunden stark durchgeschüttelt. Das neutrale, völlig klare Filtrat enthält Baryum und Schwefel im Verhältnisse wie 1 : 4. Wird die neutralisirte Lösung ohne Verzug in einen grossen Ueberschuss von absolutem Alkohol filtrirt, so entsteht ein Niederschlag, welcher nach dem Waschen mit absolutem Alkohol und Trocknen eine weisse seidenglänzende krystallische Masse von reinem Baryumtetrathionat $BaS_4O_6 + 2H_2O$ darstellt. Tetrathionsaures Baryum, durch Einwirkung von Jod auf Thiosulfat erhalten, erwies sich als völlig identisch mit dem Salze aus der Wackenroder'schen Lösung. Wird das Barytsalz in wenig Wasser gelöst und im Reagensrohr über freier Flamme schnell eingekocht, so kann ein Punkt erreicht werden, bei welchem die ganze Flüssigkeit nach dem Erkalten in strahlenförmigen Nadelbüscheln von unverändertem Baryumtetrathionat erstarrt. Wird das Erhitzen über diesen Punkt hinaus fortgesetzt, so erfolgt momentane Zersetzung unter Abscheidung von Schwefel und Schwefeldioxyd. — Versetzt man die neutralisirte Wackenroder'sche Lösung mit dem gleichen Volumen der ursprünglichen Säure und dampft auf dem Wasserbade und zuletzt im Vacuum ein, so erhält man nicht die von Lewes (*diese Berichte* XIV, 990 und XV, 2222) beschriebenen Tetrathionate und Pentathionate, sondern nur die betreffenden neuen Salze der Tetrathionsäure. Dieselben zeigen die Reactionen, welche Lewes für die krystallisirten pentathionsauren Salzen des Baryums und Kaliums angegeben hat. Untersucht wurden folgende Salze: Saures tetrathionsaures Zink $(S_4O_6H)_2Zn$, krystallisirt wasserfrei aus Alkohol in kleinen verfilzten Nadeln und ist leicht löslich in Wasser. Saures tetrathionsaures

Manganoxydul $(S_4O_6H)_2Mn$ wird aus Alkohol in zart rosenroth gefärbten Täfelchen, aus Wasser in kleinen anisotropen Nadelbüscheln erhalten. Kupfersalze. Das neutrale Kupfersalz wird aus concentrirter wässriger Lösung durch Alkohol anfangs als Oel abgeschieden, welches durch Zusatz von mehr Alkohol zu himmelblauen Kryställchen erstarrt. Die wässrige Lösung des sauren Salzes scheidet beim Kochen Kupfersulfid aus. Das saure Filtrat lieferte mit Baryt neutralisirt Baryumthiosulfat. Die alkoholische Lösung des sauren Kupfersalzes wird schon in der Kälte zersetzt. Schertel.

Ueber die Zusammensetzung der Wackenroder'schen Flüssigkeit und die Bildungsweise der darin vorkommenden Körper von Heinrich Debus (*Ann.* **244**, 76—189). Die Frage, ob in der durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf wässrige Schwefligsäure entstehenden sauren Flüssigkeit (Wackenroder'sche Flüssigkeit, Berz, *Jahresb.* **27**, 36) Pentathionsäure $H_2S_5O_6$ enthalten sei, ist vielfach discutirt worden. Aus der einschlägigen Literatur sei nur hervorgehoben, dass schliesslich von Lewes (*diese Berichte* XIV, 990) das Kalium- und Bariumpentathionat ziemlich rein dargestellt werden konnten (vergl. die spätere Bestätigung der Resultate durch Shaw, *diese Berichte* XVI, 2488), dass dagegen Spring (*diese Berichte* XV, 2618) die Existenz der Pentathionsäure bestritt und auch den Resultaten von Lewes keine Beweiskraft beimaass: »denn die von Lewes erhaltenen Salze liefern beim Umkrystallisiren Tetrathionate und Schwefel, sind also Gemenge von beiden.« Letzterer Einwand wird aber hinfällig, 1. weil die fraglichen Krystalle völlig durchsichtig und vollkommen wasserlöslich waren, 2. weil, wie der Verfasser in vorliegender Arbeit zeigt, das Kaliumpentathionat durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann. Gelegentlich der Ausführung dieser Versuche hat Verfasser überdies die Reactionen der Polythionate studirt; er theilt, nachdem er eine Uebersicht über die Literatur und eine genaue Vorschrift zur Bereitung der Wackenroder'schen Flüssigkeit gegeben hat (S. 76—81), die Resultate seiner Untersuchungen in folgenden Abschnitten mit.

A. *Die rationelle Zusammensetzung der Wackenroder'schen Flüssigkeit* (S. 81—123). Der Verfasser weist in der fraglichen Flüssigkeit folgende Körper nach: a) flüssigen Schwefel in äusserst feinen Tröpfchen in Suspension; b) Schwefel in Auflösung als colloïdalen Schwefel, ähnlich der in Wasser oder verdünnten Säure gelösten Kieselsäure; c) Schwefelsäure (Wasserstoffsulfat[1])); d) wenig Tri-

[1]) Verfasser nennt die gewöhnlich als Säuren bezeichneten Verbindungen H_2SO_4, $H_2S_2O_3$ Wasserstoffsalze (Wasserstoffsulfat, Wasserstoffdithionat etc.) und beschränkt den Namen Säure auf das sogen. Anhydrid (SO_3, S_2O_2 etc.).

thionsäure; e) Tetrathionsäure; f) Pentathionsäure; g) ein oder mehrere höher geschwefelte Polythionate, wahrscheinlich Hexathionsäure. Aus der ausführlichen Besprechung der Beobachtungen sei folgendes hervorgehoben. Der colloïdale Schwefel ist eine neue Modification des Schwefels, welche alle den Colloïden charakteristischen Eigenschaften zeigt: er ist nicht diffusionsfähig, scheidet sich durch schwache Kräfte, wie beim Stehen und Abdampfen der Lösung oder auf Zusatz indifferenter Körper, wie Kochsalz, Kohlenpulver, Baryumsulfat ab; beim Eindampfen der Lösung bleibt er in zähflüssigem Zustand zurück, ist alsdann noch wasserlöslich, verliert aber diese Löslichkeit, wenn man ihn mit Alkohol behandelt etc. Die Anwesenheit des colloïdalen Schwefels ist die Ursache, dass sich die in der Wackenroder'schen Flüssigkeit vorhandenen Oeltröpfchen von flüssigem Schwefel nicht zu grösseren Tropfen vereinigen, sondern in Suspension bleiben.

Bei der Darstellung von Kaliumpentathionat aus der Wackenroder'schen Flüssigkeit ist darauf Bedacht zu nehmen, dass das Salz durch Kalilösung augenblicklich unter Abscheidung von Schwefel zersetzt wird. Um deshalb ein örtliches Vorherrschen von Kali zu vermeiden, liess man nur etwa die Hälfte der zur Neutralisation erforderlichen Kalilauge aus einer mit sehr feiner Ausflussöffnung versehenen Röhre, welche als Rührstab diente, in die Wackenroder'sche Flüssigkeit eintreten; die Flüssigkeit wurde von der geringen Menge abgeschiedenen Schwefels abfiltrirt und im luftverdünnten Raume über Kali eingeengt, wobei sich Krystallisationen abschieden, welche beim Umkrystallisiren aus noch nicht 50° warmer, 1 procentiger Schwefelsäure Kaliumtetrathionat (Prismen) und Kaliumpentathionat (sechsseitige Tafeln) ergaben. Eine weit bessere und für jedes überhaupt darstellbare Pentathionat brauchbare Methode gründet sich darauf, dass die in der Wackenroder'schen Flüssigkeit vorhandenen, (sämmtlich nichtflüchtigen) starken Säuren die Kalisalze flüchtiger Säuren zersetzen: wendet man also Kaliumacetat statt des Kaliumhydrates an, so kann man nicht blos sämmtliche Pentathionsäure ohne Zersetzung ins Kaliumsalz überführen, sondern auch die rationelle Zusammensetzung der Wackenroder'schen Flüssigkeit bestimmen. Auf diesem Wege wurden ebenfalls zunächst Mischungen von Penta- und Tetrathionat abgeschieden und dann durch Umkrystallisiren (wie oben) getrennt. — Die Krystalle von Kaliumpentathionat lösen sich ohne Rückstand und Reaction in Wasser und lassen sich nicht aufbewahren: nach einigen Wochen zeigen sich nämlich gelbe Punkte und nach einigen Monaten ist der Krystall in einen gelben Brei verwandelt: dagegen können die Krystalle im Exsiccator jahrelang aufbewahrt werden, wenn man sie gepulvert und durch Waschen mit verdünntem Alkohol vom eingeschlossenen Wasser befreit hat. Die Zusammen-

setzung des aus reinem sowohl, wie aus schwefelsäurehaltigem Wasser umkrystallisirten Salzes ist nach dem Verfasser zu geben durch die Formel $2K_2S_5O_6 . 3H_2O$ (während Lewes und Shaw l. c. für das nicht umkrystallisirte Salz keinen resp. anderen Wassergehalt fanden). Das Salz krystallisirt in Prismen oder sechsseitigen oder vierseitigen Tafeln und ist unlöslich in Alkohol; seine wässrige Lösung zerfällt beim Aufbewahren unter Schwefelabscheidung und zwar wird dieser Zerfall durch Salz- oder Schwefelsäure verhindert, durch Essigsäure verzögert; von den charakteristischen Reactionen der Pentathionate seien angeführt: 1. Silbernitratammoniak giebt intensive Braunfärbung und allmählich schwarze Fällung (Unterschied von Tri- und Tetrathionaten, verdünntem Kaliumthiosulfat und Ammoniumsulfit), 2. Kaliumhydroxyd giebt Fällung von Schwefel (Unterschied von Thiosulfat, Tri- und Tetrathionat). Zinkpentathionat konnte mittelst Zinkacetats (vergl. oben) nicht rein gewonnen werden. Kupferpentathionat $CuS_5O_6 . 4H_2O$ (mittelst Kupferacetats bereitet) stellt kleine blaue Prismen dar. — Kaliumhexathionat $K_2S_6O_6 . 1^1/_2H_2O$ scheidet sich in gelblichweissen, aus Warzen bestehenden Krusten (neben anderen Körpern) ab, wenn man die Mutterlaugen von Kaliumtetra- und -pentathionat (s. oben) mit Kaliumacetat versetzt und eindunstet. Die wässrige Lösung des Hexathionats zersetzt sich jedoch selbst nach Ansäuern mit Schwefelsäure, beim Eindampfen bei gewöhnlicher Temperatur unter Schwefelabscheidung (Unterschied von Penta- und Tetrathionaten).

B. *Bildungsweise der in der Wackenroder'schen Flüssigkeit enthaltenen Säuren* (S. 123—181). Gestützt auf zahlreiche Versuche (s. Orig.) über das Verhalten der Polythionsäuren gegen Wasser, Schwefelwasserstoff und Schwefligsäure, sowie über den Einfluss der Zeit auf die Bildung der Pentathionsäure erklärt Verfasser die Bildung der Polythionsäuren in der Wackenroder'schen Flüssigkeit etwa wie folgt. Wird in Schwefligsäurelösung Schwefelwasserstoff ununterbrochen eingeleitet, so dass in 4—5 Stunden alle schweflige Säure verschwunden ist, so entsteht relativ wenig Pentathionsäure (I). Wenn man dagegen den Schwefelwasserstrom unterbricht, nachdem die Hälfte der Schwefligsäure zersetzt ist, und die Operation durch weitere Zuleitung von Schwefelwasserstoff erst am folgenden Tage vollendet, so entsteht eine an Pentathionsäure reichere Lösung (II). Wird endlich mit solchen Mengen und Unterbrechungen gearbeitet, dass etwa 8 Tage zur Verwandlung der Schwefligsäure nöthig sind, so ist die Wackenroder'sche Lösung am reichsten an Pentathionsäure (III). Die Menge der Tetrathionsäure bleibt sich in allen drei Fällen (I—III) gleich, ihre Bildung ist also unabhängig von der Pentathionsäure und voraussichtlich durch die Gleichung $3SO_2 + H_2S = H_2S_4O_6$ zu geben. Nun aber zersetzt der Schwefelwasserstoff die Tetrathionsäure langsam in

Wasser und Schwefel, ein Theil des letzteren in statu nascendi führt unzersetzte Tetrathionsäure in Penta- und Hexa(?)thionsäure über. Schwefligsäure entzieht der Tetrathionsäure langsam Schwefel, führt sie partiell in Trithionsäure über und überträgt andererseits den Schwefel auf Tetrathionsäure, wobei Pentathionsäure entsteht. Demnach wird, wenn ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoff durch Schwefligsäurelösung bis zum Verschwinden der Säure strömt, die Flüssigkeit Tri-, Tetra-, Penta- und Hexathionsäure enthalten, wie auch beobachtet wurde. Das Mengenverhältniss, in welchem die Polythionate auftreten, hängt von der relativen Geschwindigkeit der verschiedenen, auch umkehrbaren Reactionen und von den physikalischen, örtlichen Bedingungen in der Flüssigkeit ab. — Zu den beschriebenen Reactionen treten aber noch andere, wenn man den Schwefelwasserstoff mit Unterbrechungen einleitet. Schweflige Säure vereint sich mit dem aus Tetrathionsäure (s. o.) stammenden Schwefel zu einer gelben Verbindung oder Lösung (S_2O_2), welche sich, wenn kein zu grosser Schwefligsäureüberschuss vorhanden, in 1—2 Tagen zu Pentathionsäure condensirt (Hauptquelle der Pentathionsäure). Wenn ferner gegen Ende der Operationen fast die ganze Menge Schwefligsäure in Tetra- und Pentathionsäure übergegangen ist, wird der weiter zugeführte Schwefelwasserstoff hauptsächlich diese Polythionsäuren unter Wasser- und Schwefelbildung angreifen; der Schwefel wird sich nun mit der Trithionsäure zu Tetra- resp. Pentathionsäure verbinden (daher ist keine oder wenig Trithionsäure in der Wackenroder'schen Flüssigkeit vorhanden); ein anderer Theil des Schwefels bleibt in colloïdalem Zustand gelöst.

C. *Ueber die Formeln der Polythionate* (S. 181—189). Verfasser formulirt auf Grund seiner Betrachtungen tri-, tetra-, penta- und hexathionsaures Kali wie folgt: $K.SO_2.O.S.SO_2.OK$; $KS.SO_2.O.S.SO_2.OK$; $KS_2.SO_2.O.S.SO_2.OK$; $KS_3SO_2.O.S.SO_2.OK$.

Gabriel.

Präcipitirte Kieselsäure in Krystallen von H. Hager (*Pharm. Centralhalle* 8, 115). Wenn man Kieselkalksteine mit 20—25 procent. roher Salzsäure auslaugt und die filtrirte Flüssigkeit mit concentrirter 29—30 procentiger Salzsäure versetzt, so entsteht bald eine weisse Fällung von Kieselsäure. Abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet besteht dieselbe, unter dem Mikroskop betrachtet aus kleinen Säulen.

Freund.

Ein neues Bleisilicat von A. Sjögren und C. H. Lundström (*Oefvers. of Kongl. Soc. Vet. Akad. förh.*). Zu den von den Mangangruben in Vermland früher bekannten Bleisilicaten gesellt sich jetzt ein neues, welches die Verfasser wegen seines hohen specifischen Gewichtes (6.55) Barysil nennen. Das Mineral, welches dem Muscovit

ähnlich ist und hexagonal krystallisirt, hat die Zusammensetzung $2PbSiO_3, PbO$, worin Bleioxyd zum Theil (4—8 pCt.) von MnO, FeO, CaO und MgO ersetzt ist.

Bjelt.

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure [Vorläufige Mittheilung] von Le Roy W. Mc Cay (*Chem. News* 57, 54). Wenn eine mässig verdünnte Lösung eines arsensauren Alkalis mit Schwefelsäure deutlich sauer gemacht und dann mit Schwefelwasserstoffwasser behandelt wird, in welchem weniger H_2S vorhanden ist, als zur Bildung von Arsentri- oder Pentasulfid erforderlich ist, so bildet sich, wenn man das Gemisch gut verkorkt 12 Stunden stehen lässt, eine Verbindung, welche Sulfoxyarsensäure zu sein scheint. Diese Verbindung befindet sich in Lösung und hat wahrscheinlich die Formel H_3AsO_3S, entsprechend $As_2O_3 . S_2 + 3H_2O$. Das Kalisalz einer solchen Säure ist im Jahre 1845 von Bouquet und Cloëz dargestellt worden (s. a. XX, 741 R.).

Freund.

Untersuchungen über die Schlagwetter von Br. Franke. (*Journ. f. prakt. Chem.* [2], 37, 91—101 und 113—136). Die Versuche des Verfassers wurden in den Gruben des Luganer Steinkohlenbau-Vereines ausgeführt. Untersucht wurden die vor dem Abbauorte den Kohlen entströmenden Gase, sowie die an den tiefsten Stellen der Strecken stehenden Schwaden. Zur Untersuchung war vom Verfasser ein besonderer Apparat konstruirt worden.

Schertel.

Zu Br. Franke's Abhandlung: »Untersuchungen über die Schlagwetter« von Cl. Winkler (*Journ. f. prakt. Chem.* [2], 37, 254 bis 258). Verfasser weist darauf hin, dass der von Franke construirte Apparat nur eine Nachbildung von Coquillion's Grisometer aus dem Jahre 1877 mit nur einer unwesentlichen Abänderung sei. Solche Apparate und die von Franke angewandten Methoden entbehren der für Schlagwetter-Untersuchungen nothwendigen Genauigkeit.

Schertel.

Mittheilungen aus der Laboratoriumspraxis von A. Beutell (*Chem.-Ztg.* XII, 24, 53). 1. Niveauregulator für constante Wasserbäder. — Die Wasserbäder werden aus einem grösseren, etwas erhöht aufgestellten Ballon gespeist, aus welchem mittelst eines Hebers das Wasser in den Apparat tritt. Die Wirksamkeit des Regulators erläutert der Verfasser an der Hand einer Zeichnung. Gleichzeitig giebt er an, wie die Wasserbäder nach Kekulé, bei welchen das Niveau durch tropfenweisen Zufluss constant erhalten wird, sich leicht so herrichten lassen, dass sie als Niveauregulator für andere Wasserbäder dienen können.

2. Abgeänderte Form der Spritzflasche. — Um zu vermeiden, dass beim Anblasen mit den ersten Antheilen Wasser zugleich Luftblasen aus der Spitze gepresst werden, empfiehlt der Verfasser folgende

kleine leicht anzubringende Vorrichtung: Das untere Ende des längeren Rohres wird durch Zusammenschmelzen verengt; man bringt alsdann eine kleine Glaskugel in dasselbe und schnürt das Glasrohr einige Centimeter oberhalb etwas ein, sodass die Kugel beim Anblasen nicht zu hoch mitgerissen werden kann.

3. Absperrventil gegen Luft. — Das Ventil besteht aus einem, mehrfach gebogenen und mit zwei kugelförmigen Erweiterungen versehenen Glasrohr. Die Sperrung erfolgt mittelst Quecksilber.

Freund.

Verbesserter Gährapparat von E. Bauer (*Zeitschr. angew. Chem.* 1888, 11). Auf den Gährkolben ist mittelst eines doppelt durchbohrten Korks eine kleine Vorlage aufgesetzt, welche mit Schwefelsäure getränkten Asbest enthält. Durch die zweite Bohrung führt ein bis an den Boden reichendes Knierohr, welches dazu dient, nach Beendigung der Gährung, Luft durch den Kolben zu saugen. Freund.

Neuer Dialysator von E. Bauer (*Zeitschr. angew. Chem.* 1888, 11). Der Apparat ist eine etwas verbesserte Form der gebräuchlichen Dialysatoren. Freund.

Ueber Filtration von O. Hehner und Henry D. Richmond (*Analyst* XIII, 2/5). Es ist untersucht worden, welchen Einfluss die Form der Trichter, sowie die Faltung der Filter auf die Filtrirgeschwindigkeit ausüben. Freund.

Organische Chemie.

Beiträge zur Kenntniss der Oxanilsäure von O. Aschan (*Oefvers. Finska Vet. Soc. förh.* 30). Die gewöhnliche Methode zur Darstellung der Oxanilsäure, nähmlich durch Schmelzen von Anilin mit überschüssiger Oxalsäure, giebt eine schlechte Ausbeute (15 bis 20 pCt.). Verfasser hat durch folgendes Verfahren viel bessere Resultate erreicht. 20 g Anilin werden mit 25 g Oxalsäure eine Stunde auf 130—140° erhitzt. Die Masse wird in kochendem Wasser gelöst. Aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten das saure Anilinsalz der Oxanilsäure aus. Dieses wird mit warmer verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die freie Säure mit Aether ausgezogen. Die Ausbeute ist 73 pCt. — Eine bemerkenswerthe Eigenschaft der Salze der Oxanilsäure ist ihre grosse Beständigkeit gegen verdünnte Mineralsäuren.

Deswegen wird eine wässrige Oxanilsäurelösung durch die meisten Metallsalze gefällt. Durch Zusatz von Kalium- und Natriumnitrat hat Verfasser die sauren Kalium- und Natriumsalze der Oxanilsäure dargestellt. Ersteres hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{13}N_2O_6K + H_2O$, letzteres $C_{16}H_{13}N_2O_6Na + 3H_2O$. Hjelt.

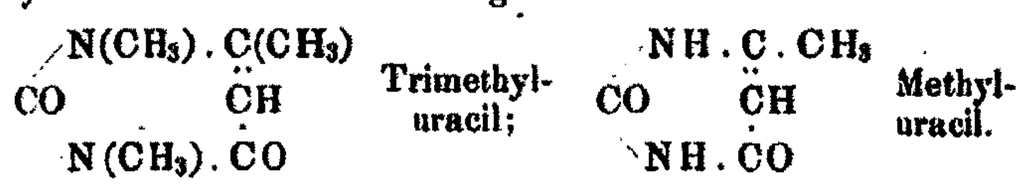
Ueber Pyrotartryl-(*p*)-tolylimid von O. Aschan (*Oefers. Finska Vet. Soc. förh.* 30). Dieser Körper wurde durch Erhitzen gleicher Theile Brenzweinsäure und (*p*)-Toluidin auf 150° und Destillation der Masse dargestellt. Es wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in Form kleiner Krystalle erhalten, welche bei 107—108° schmelzen. Ihre Zusammensetzung ist $C_{12}H_{13}NO_2$. Hjelt

Ueber dimethylirtes Methyluracil von Moritz Hagen (*Ann.* 244, 1—19). Die vorliegende Arbeit gliedert sich in 3 Th.: 1) Verbesserung der Darstellung des Trimethyluracils (vergl. *diese Berichte* XVIII, 544 Ref.; XIX, 102 Ref.). 2) Ermittelung der Constitution desselben. 3) Ueberführung desselben in ein Trimethylhydroxyxanthin, um daraus event. durch Wasserabspaltung zum entsprechenden Xanthin zu gelangen.

1) Trimethyluracil $C_7H_{10}N_2O_2$ wird rein erhalten, wenn man 13—15 g Kalisalz des Methyluracils mit 40—45 g Jodmethyl im Rohr auf 135—140° 5—6 Stunden lang erhitzt, das Reactionsproduct in Wasser löst, die Lösung durch Erwärmen vom überschüssigem Jodmethyl befreit und mit Chloroform ausschüttelt; die Chloroformlösung wird durch Sodalösung von freiem Jod befreit, mit Chlorcalcium getrocknet und hinterlässt beim Verdunsten die Trimethylverbindung nebst gleichzeitig entstandenem Methyluracildihydrür [1]). Wenn man den Rückstand mit viel Aether behandelt, so bleibt letzteres ungelöst, während der Trimethylkörper allmählich in Lösung geht; er bildet rhombische Blättchen vom Schmp. 109°, giebt weder mit Säuren noch Basen Salze, ist wenig in Aether, leicht in Chloroform, Alkohol und Wasser löslich.

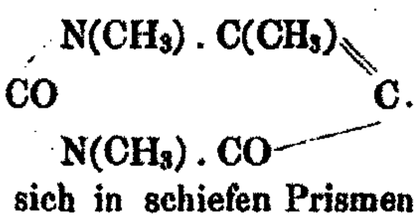
[1]) Die Entstehung des Dihydrürs und anderer Nebenproducte ist auf den bei der Darstellung des Trimethyluracils auftretenden Jodwasserstoff zurückzuführen. Es wurde deshalb versucht, das Jodmethyl durch Bromide und Chloride von Alkylen zu ersetzen, um einfachere Reaction und genaueren Einblick in ihren Verlauf zu erzielen. Die Versuche gewährten den gewünschten Einblick nicht, führten aber zu folgende Verbindungen: 1) Aethylmethyluracil $C_7H_{10}N_2O_2$ (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 194—196°) wurde in nicht ganz reinem Zustande mittelst Bromäthyls, 2) Benzylmethyluracil $C_{12}H_{12}N_2O_2$ (aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 232—233°) wurde in sehr geringer Ausbeute mittelst Benzylchlorids erhalten.

2) Die wahrscheinliche Constitution des Trimethyluracils wird, da es nach den Versuchen des Verfassers durch Erhitzen mit Barytwasser auf 200° im Sinne der Gleichung $C_5H_4(CH_3)_2N_2O_2 + 2Ba(OH)_2 + H_2O = BaCO_3 + (CH_3 . CO_2)_2Ba + 2CH_3 . NH_2$ zerfällt, durch nachstehende Formel ausgedrückt, womit Behrend's Formel für das Methyluracil eine weitere Stütze gewinnt:



Derivate des Trimethyluracils. Der Trimethylkörper (2 g) wird durch trockenes Brom in eine aus viel heissem Wasser krystallisirbare Verbindung $C_6H_9NO_4Br_2$ (0.8 g) verwandelt, wobei viel syrupartiger Rückstand bleibt. In wässriger Lösung dagegen wird Trimethyluracil durch Brom in Dibromoxytrimethyluracil $C_7H_{10}N_2O_3Br_2$ übergeführt, welches rhombische Tafeln darstellt, bei 163° unter Zerfall schmilzt, schwer in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist und durch Kochen mit absolutem Alkohol in Bromtrimethyluracil $C_7H_9N_2O_3Br$ (aus Alkohol in feinen, bei 126° schmelzenden Nadeln) übergeht. Durch Einleiten von Chlor in eine wässrige Trimethyluracillösung fällt Dichloroxytrimethyluracil $C_7H_{10}O_2O_3Cl_2$ krystallinisch aus, welches aus Wasser in rhombischen Täfelchen anschiesst, bei 143 bis 144° unter Zerfall schmilzt und durch Erhitzen mit salzsaurer Zinnchlorürlösung zu Chlortrimethyluracil $C_7H_9N_2O_2Cl$ (prismatische Stäbchen) zerfällt. Bromtrimethyluracil (5 g) liefert durch mehrstündige Digestion mit wässrigem Ammoniak bei 140—150° Amidotrimethyluracil $C_7H_{11}N_3O_2$ (0.8 g), feine gelbliche Nädelchen, welche sich sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol und Wasser lösen und bei 166—167° schmelzen.

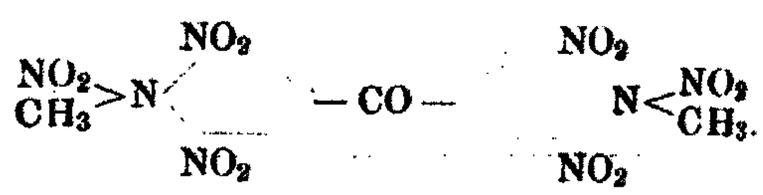
3) Trimethylhydroxyxanthin



$NHCONH_2$ (= $C_8H_{12}N_4O_3$) (0.9 g) scheidet sich in schiefen Prismen aus, wenn man Amidotrimethyluracil (1.5 g) mit Salzsäure eindampft, den Rückstand in wenig Wasser löst und mit überschüssigem Kaliumcyanat erwärmt; das Product ist schwer in Wasser, nicht in Alkohol, Aether und Alkalien löslich und wird bei 300° leicht gebräunt. Die beabsichtigten Versuche, aus der Verbindung Wasser abzuspalten, unterblieben aus Mangel an Material. Gabriel.

Ueber das vom Tetramethyldiamidobenzophenon sich herleitende Nitramin von P. van Romburgh (*Rec. trav. chim.* VI, 365 bis 372). Die Hauptresultate dieser Untersuchung sind in einer vorläufigen Mittheilung (vergl. *diese Berichte* XX, 692, Ref.) bereits nieder-

gelegt worden. Das Tetramethyldiamidobenzophenon, dessen der Verfasser sich zu seinen Versuchen bediente, bildet mit symmetrischem Trinitrobenzol zwei Verbindungen, von welchen die eine, bei 123° schmelzend ein Additionsproduct gleicher Moleküle beider Körper ist. Die andere Verbindung bildet Nadeln, die bei 100° schmelzen; sie enthalten 2 Mol. Trinitrobenzol auf 1 Mol. des Tetramethyldiamidobenzophenon. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf letzteres entsteht das Tetradinitromethyldinitramidobenzophenon. Gewisse Ueberlegungen führen den Verfasser zu dem Schlusse, dass dieser Körper folgende Constitution besitzt:



In dem zur Extraction des Rohproductes verwendeten Alkohol findet sich ein bei 127° schmelzender Körper, das Trinitrophenylmethylnitramin $C_6H_2\begin{matrix}(NO_2)_3\\ \\ N<\begin{matrix}(CH)_3\\ NO_2\end{matrix}\end{matrix}$, welches durch Oxydation von etwas Benzophenon entsteht. Das Tetranitrodimethyldinitramidobenzophenon ist in Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol unlöslich, in Aceton löst es sich etwas, aus Eisessig kann man es krystallisiren. Eine kochende Lösung von Kaliumcarbonat ist ohne Wirkung auf den Körper, durch Kaliumhydrat dagegen wird es zersetzt. Kocht man es einige Zeit mit einer schwachen Lösung von Kaliumhydroxyd, so färbt sich die Flüssigkeit braun, während Methylamin entweicht. Schwefelsäure fällt daraus ein braunes Product, welches vermuthlich das entsprechende Phenol ist. Freund.

Ueber die Einwirkung von unterbromigsaurem Kalium auf die Amide von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (*Rec. trav. chim.* VI, 373—389: vergl. *diese Berichte* XX, 470, Ref.) Lässt man eine Lösung von Brom in Kalilauge auf das Amid der Benzolsulfonsäure einwirken, so entsteht das Kaliumsalz des Benzolsulfonmonobromamids:

$$C_6H_5SO_2NH_2 + KOBr = H_2O + C_6H_5SO_2 . NKBr.$$

Die Isolirung des bromirten Amides ist nicht gelungen, denn fügt man zu dem Kalisalz verdünnte Essigsäure hinzu, so lagern sich 2 Mol. des Bromamides in folgender Weise um:

$$2\,C_6H_5SO_2NHBr = C_6H_5SO_2NBr_2 + C_6H_5SO_2NH_2.$$

Durch Waschen mit Wasser lässt sich das Benzolsulfonsäureamid entfernen; der Rückstand wird in Chloroform gelöst, welches bei freiwilliger Verdunstung schöne, rothe Krystalle vom Schmelzpunkt 115°

bis 116° hinterlässt. Der Körper ist wenig beständig; Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff verwandeln ihn teilweise oder ganz in das Amid der Benzolsulfosäure. In kaltem Wasser ist er nicht löslich, wenig in kochendem, wobei er wiederum das Brom zum Theil verliert. Aus der Lösung in kochendem Eisessig scheiden sich beim Erkalten Täfelchen aus; auch des Tetrachlorkohlenstoffes kann man sich zum Umkrystallisiren bedienen. Das Dibromid löst sich in Alkali leicht auf; auf Zusatz von concentrirter Kalilauge scheidet sich aus der Lösung das Kaliumsalz $C_6H_5SO_2NBrK$ aus. In wässeriger Lösung ist es sehr beständig. Ammoniak verwandelt es in das Amid der Benzolsulfosäure. Dem Kaliumsalz ganz analog ist die Natriumverbindung. Durch Zusatz von verdünnter Silbernitratlösung zu einer Solution des Kalium- oder Natriumsalzes erhält man einen weissen, flockigen Niederschlag, der sich beim Stehen in gelbliche Krystalle, $C_6H_5SO_2NBrAg + H_2O$, verwandelt. — Ferner wird noch ein Körper von der Zusammensetzung $2(C_6H_5SO_2 . NBr_2) + KBr$ beschrieben. — Fügt man 1 Mol. Brom zu einer Lösung, die etwa 4 Mol. Kaliumhydrat enthält, setzt man zu dieser Flüssigkeit 1 Mol. Phenylacetamid und neutralisirt dann mit verdünnter Essigsäure, so scheidet sich das Monobromphenylacetamid aus. Aus Benzol, Essigsäure oder Chloroform lässt es sich in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 123—125° erhalten. Durch Alkohol wird es beim Kochen unter Entwicklung von Aldehyddämpfen in das Amid verwandelt. Der Körper hat saure Eigenschaften; doch ist die Darstellung von Salzen desselben nicht gelungen. Gegen Ammoniak und Anilin verhält er sich wie das Monobromacetamid; unter Entwicklung von Stickstoff wird das Amid gebildet. — Die Verfasser haben ferner die Einwirkung von unterbromigsaurem Kali auf die Amide höherer Fettsäuren untersucht; bringt man 1 Mol. Caprylsäureamid zu einer Lösung, welche 1 Mol. Brom auf 4 Mol. Kalihydrat und die 16-fache Gewichtsmenge Wasser enthält, kocht schnell auf und leitet überhitzten Wasserdampf durch die Flüssigkeit, so gewinnt man 60—65 pCt. Heptylamin, während die Hofmann'sche Methode nur ca. 30 pCt. ergab. Es siedet bei 155—165°, das Platindoppelsalz schmilzt bei 220—230°, das Pikrat bei 120—121°. Durch Einwirkung von Kaliumhypobromid auf Pelargonamid erhielten die Verfasser den schon von Hofmann beobachteten Harnstoff $CO<^{NH\,C_8H_{17}}_{NH\,(C_9H_{17}O)}$. Zur Gewinnung des Octylamins wurde die Lösung des Amides in der Bromlauge sofort mit Essigsäure neutralisirt und der gebildete Niederschlag, welcher aus unreinem Monobromamid besteht, mit Kalk destillirt. Die Ausbeute betrug 45 pCt. Es siedet bei 179—180°, das Pikrat schmilzt bei 112 bis 114°.

Freund.

Zur Kenntniss der Chinolinsulfonsäuren von A. Claus (*Journ. prakt. Chem.* **37**, 258—268). Von der *m*-Chinolinsulfonsäure (*diese Berichte* XX, 95 u. 1446) werden einige Salze beschrieben; das Kalksalz hat in Widerspruch mit den Angaben der anderen Autoren (loc. cit.) nur 4 Mol. Wasser: das Baryumsalz 4 Mol., das Natriumsalz 3 Mol., das Kaliumsalz $1^1/_2$—2 Mol., das Kupfersalz 2 Mol. Krystallwasser. Chinolin-*m*-sulfamid, aus dem Sulfonchlorid und Ammoniak in ätherischer Lösung dargestellt, ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich, schmilzt bei 119°. Durch Umsetzung des Silbersalzes der Säure mit Jodäthyl entsteht nicht der Ester, sondern das isomere Chinolinäthyl-*m*-sulfonbetaïn. Schmp. 275° (vergl. *diese Berichte* XVIII, 366 und XIX, 920). Von Brom wird die *m*-Sulfosäure in Bibrom- und Tribromchinolin umgewandelt. — Das Natriumsalz der Chinolin-*p*-sulfosäure krystallisirt mit 5 Mol., das Kaliumsalz mit 2 Mol., das Kupfersalz mit 2 Mol. Krystallwasser; das Bleisalz wasserfrei. Brom verwandelt den in Chloroform gelösten Aethylester bei 180° in Bromchinolin-*o*-sulfosäure, von welcher einige Salze beschrieben werden, ferner das Chlorid (Schmp. 88°), das Amid (Schmp. 185°) und der Aethylester (Schmp. 98°). Schotten.

Ueber Harnstoffchloride und deren synthetische Anwendung von Ludwig Gattermann (*Ann.* **244**, 29—76). Durch eine Reihe von Versuchen, welche Verfasser in Gemeinschaft mit G. Schmidt ausgeführt und bereits in *diesen Berichten* XX, 118 und 858 beschrieben hat, ist dargethan worden, dass Salmiak resp. die Chlorhydrate der Fettamine durch Einwirkung von Phosgen in Harnstoffchlorid, $Cl.CO.NH_2$, resp. substituirte Harnstoffchloride, $ClCONHR$, übergehen, und dass diese Chlorverbindungen zur Synthese aromatischer Säuren dienen können, weil sie (bei Gegenwart von Chloraluminium) mit aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie Phenoläthern unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zu Amiden von aromatischen Carbonsäuren zusammentreten: z. B. $ClCONH_2 + C_7H_8 = HCl + C_7H_7.CONH_2$. (Vergl. auch Lellmann und Bonhöffer, *diese Berichte* XIX, 3231.) Die nunmehr ausführlich mitgetheilte Untersuchung zerfällt in folgende 4 Abschnitte:

I. *Darstellung der Harnstoffchloride* (gemeinsam mit G. Schmidt). Einwirkung von Phosgen auf Salmiak, Aethyl- und Methylammoniumchlorid (siehe *diese Berichte* XX, 118 und 858).

II. *Die Einwirkung des Harnstoffchlorids auf Alkohole* (gemeinsam mit Breithaupt) führt, je nachdem Alkohol oder Chlorid im Ueberschuss vorhanden ist, zu Urethanen oder zu Allophansäureestern. So erhält man: 1. mit Methylalkohol den Carbaminsäuremethylester (Schmp. 52°) und Allophansäuremethylester (Schmp. 208° unter Zerfall); 2. mit Aethylalkohol die analogen Verbindungen; 3. mit

Octylalkohol Allophansäureoctylester (aus Alkohol in seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 155—156°); 4. mit Cetylalkohol Allophansäurecetylester (glänzende, bei 70° schmelzende Blättchen aus Alkohol); 5. mit Aethylenchlorhydrin Chloräthylcarbamat, $NH_2 . COOC_2H_4Cl$, aus Wasser in stark lichtbrechenden Blättchen vom Schmp. 115° (vergl. dagegen Nemirowsky, *diese Berichte* XVIII, Ref. 216, Referent); 6. mit Aethylenalkohol Aethylencarbamat, $C_2H_4(OCONH_2)_2$ (krystallinische Flocken vom Schmp. 147—149° aus Alkohol); 7. mit Glycerin Glycerincarbamat, $C_3H_5(OCONH_2)_2$ (aus Eisessig in Nädelchen vom Schmp. 215°); 8. mit Phenol Phenylcarbamat (Schmp. 143°); 9. mit Thiophenol Phenylthioallophanat (glänzende Blättchen aus Alkohol; Schmp. 218°); 10. aus α- resp. β-Naphtol α- resp. β-Naphtylcarbamat (aus Alkohol, Nadeln vom Schmp. 158° resp. 187°); 11. aus Thymol das Allophanat, $C_{12}H_{16}N_2O_3$, vom Schmp. 190°; 12. mit Guajacol das Carbamat $C_8H_9NO_3$ (aus Wasser oder Alkohol in Nadeln vom Schmp. 127°); 13. mit Brenzcatechin resp. Hydrochinon resp. Resorcin das *o*- resp. *p*- resp. *m*-Phenylencarbamat, $C_6H_4(OCONH_2)_2$ (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 178° resp. 236° resp. 194°); 14. mit Pyrogallol das Carbamat $C_6H_3(OCONH_2)_3$ (aus Alkohol farblose Blätter vom Schmp. 178°); 15. aus Salicylaldehyd entstand kein Carbamat, sondern Disalicylaldehyd vom Schm. 128°. — Da nach dem Vorangehenden Harnstoffchlorid mit den verschiedensten Alkoholen leicht zu gut charakterisirten Producten zusammentritt, so wird sich vielleicht die Darstellung eines Carbamates mit Harnstoffchlorid dazu verwenden lassen, um durch eine Stickstoffbestimmung die Frage zu entscheiden, wie viel Hydroxylgruppen in einer Verbindung vorhanden sind.

III. *Einwirkung der Harnstoffchloride auf Kohlenwasserstoffe* (gemeinsam mit G. Schmidt). Ausser den bereits in *diesen Berichten* (loc. cit.) geschilderten Versuchen mit Benzol, Toluol, Cumol, Naphtalin und *p*-Xylol werden die bei Einwirkung von Harnstoffchlorid auf folgende Kohlenwasserstoffe erhaltenen Resultate beschrieben: 1. *o*-Xylol giebt das Amid (Schmp. 164—165°) der *p*-Xylylsäure (Schmp. 130—131°); 2. *m*-Xylol das Amid (Schmp. 180°) der *m*-Xylylsäure (Schmp. 126°); 3. ψ-Cumol wird in das Amid (Schmp. 200 bis 201°) der Durylsäure (Schmp. 149°), 4. Durol in das Amid (Schmp. 172—173°) einer Tetramethylbenzoësäure (Schmp. 112°), 5. α-Aethylnaphtalin in das Amid (Schmp. 166°) einer Aethylnaphtoësäure (Schmp. 132°), 6. Acenaphten in das Amid (Schmp. 198°) einer Acenaphtoësäure (Schmp. 217°) übergeführt; 7. β-Thiotolen geht in das Amid (Schmp. 119°) der Methylthiophensäure vom Schmp. 143°, 8. *m*-Thioxen in das Amid (Schmp. 115—116°) einer Thioxencarbonsäure vom Schmp. 171—172° und 9. Trimethyl-

thiophen in das Amid (Schmp. 146—147°) einer Trimethylthiophencarbonsäure vom Schmp. 207—208° über.

IV. *Die Einwirkung von Harnstoffchlorid auf Phenoläther* führt ebenfalls zu Säureamiden und zwar noch leichter, als dies bei den Kohlenwasserstoffen der Fall ist. Untersucht wurden folgende Phenoläther: 1. Anisol, 2. Brenzcatechindimethyläther, siehe *diese Berichte* XX, 861; 3. Phenetol liefert das Amid (Schmp. 202°) der *p*-Oxäthylbenzoësäure vom Schmp. 195°; 4. *o*-Kresolmethyläther das Amid (Schmp. 144°) der Methoxytoluylsäure vom Schmp. 193° ($OCH_3 : CH_3 : CO_2H = 1:2:4$); 5. *o*-Kresoläthyläther das Amid (Schmp. 167°) einer Aethoxytoluylsäure vom Schmp. 199°; 6. *p*-Kresolmethyläther führt zum Amid (Schmp. 163°) der *p*-Homosalicylmethyläthersäure vom Schmp. 69°; 7. *p*-Kresoläthyläther giebt das Amid $C_6H_4(CH_3)(CONH_2)(OC_2H_5)$ (= 1:3:4) vom Schmp. 152°); 8. Thymolmethyl-(äthyl-)äther das Amid (Schmp. 149° [127°]) der Säure $C_{10}H_{12}(OCH_3)(CO_2H)$ vom Schmp. 139° [$C_{10}H_{12}(OC_2H_5)CO_2H$ vom Schmp. 159°]; 9. Aethylenphenoläther giebt das Amid $C_2H_4(OC_6H_4CONH_2)_2$, welches bei 280° unter Zerfall schmilzt; 10. *α*-Naphtylmethyl- (resp. äthyl-) äther[1]) liefert das Amid (Schmp. 234° [resp. 244°]) der Methoxy- (Aethoxy-) naphtoësäure vom Schmp. 232° [resp. 214°] (Salze der Aethoxysäure: $C_{13}H_{11}O_3Na + 3H_2O$, $[C_{13}H_{11}O_3]_2Ca + 3H_2O$); 11. Naphtylmethyl-(äthyl-) äther giebt das Amid $C_{10}H_6.OCH_3.CONH_2$ vom Schmp. 186° ($C_{10}H_6[OC_2H_5]CONH_2$ vom Schmp. 161°). Gabriel.

Ueber die Constitution der Acetessigsäure, der Succinylobernsteinsäure und der Chinonhydrodicarbonsäure von A. Geuther (*Ann.* 244, 190—221). I. Die Constitution der Acetessigsäure ist nach der bereits früher geäusserten Ansicht des Verfassers (*diese Berichte* XVI, 2290) nicht durch $CH_3.CO.CH_2.CO_2H$, sondern durch $CH_3.C(OH):CH.CO_2H$ auszudrücken: ihrem Verhalten nach sei sie nämlich keine Ketonsäure und überdies sprächen für das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe folgende Analogieverhältnisse. 1. Eine wässrige Lösung von Phenol und Salicylsäureäther in Alkali wird durch Kohlensäure in derselben Weise zersetzt wie eine ebensolche Lösung von Succinylobernstein-, Chinonhydrodicarbonsäure- und Acetessigsäureester, d. h. es werden Phenol resp. die genannten Aether wieder abgeschieden. 2. Phenol, Hydrochinon und die genannten Aether gehen, wenn man sie mit wässriger oder alkoholischer Cyan-

[1]) Die Naphtoläther werden nach Henrique durch mehrstündiges Erhitzen von Naphtol mit Aethyl- resp. Methylalkohol und Schwefelsäure auf 140° resp. 125° dargestellt.

kaliumlösung kocht, in ihre Kaliumverbindungen[1]) über. 3. Acetylessigsäure, ihre Salze und Aether färben sich mit Eisenchlorid entsprechend der Salicyligen- und Salicylsäure und dem Phenol. — Die Entstehung des Acetessigesters und seiner Alkylderivate wird im Sinne folgender Gleichungen erklärt:

1. $CH_3 . COOC_2H_5 + Na_2 = C_2H_5ONa + (CH_3 . CONa)''$.
2. $(CH_3CONa)'' + CH_3CO_2C_2H_5$
$= H_2 + CH_3 . C(ONa) : CHCO_2C_2H_5$.
3. $CH_3C(OR) : CH . CO_2C_2H_5 + Na$
$= CH_3 . C(ONa) : CRCO_2C_2H_5 + H$.
4. $CH_3C(OR) : CR_1CO_2C_2H_5 + Alk.OH$
$= CH_3CO_2Alk. + CHRR_1 . CO_2C_2H_5$.

II. Verfasser hält Ebert's Schlussfolgerung (*diese Berichte* XVIII, Ref. 537[2]), nach welcher Succinylobernsteinsäure eine *p*- und nicht eine *o*-Dicarbonsäure ist, für nicht unbedingt zutreffend. — Die genannte Säure und die daraus darstellbare Chinonhydrodicarbonsäure enthalten ferner 2 Hydroxyle (vergl. Wedel, *diese Berichte* XVI, 2288), womit in Einklang steht, dass diese Säuren sowie ihre Aether mit Eisenchlorid Färbungen geben (vergl. damit das Verhalten der Acetessigsäure unter I). Für den Succinylobernsteinsäureäther werden die Formeln

$$\begin{matrix} CH_2 . C(OH) . C : CO_2C_2H_5 \\ CH_2 . C(OH) . C : CO_2C_2H_5 \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} CO_2C_2H_5 . C \quad C(OH) . CH_2 \\ CH_2 . C(OH) . C : CO_2C_2H_5 \end{matrix}$$

aufgestellt. Im Anschluss an eine Kritik der Speculationen Baeyer's (*diese Berichte* XVIII, 3454; XIX, 428; XIX, 1799) wird die Chinonhydrodicarbon- (= Dioxyterephtal-) säure wie folgt formulirt:

$$\begin{matrix} CH . C(OH) : C . CO_2H \\ | \qquad\qquad | \\ CH . C(OH) : C . CO_2H \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} CO_2H . C — C(OH) . CH \\ | \qquad\qquad | \\ CH . C(OH) . C . CO_2H \end{matrix}$$

Gabriel.

Ueber Geuther's Auffassung der nitrirten Fettkohlenwasserstoffe von Victor Meyer (*Ann.* **244**, 222—224). Verfasser weist gegenüber Geuther's Publicationen (*diese Berichte* VII, 1620,

[1]) Nur die Kaliumverbindungen von Phenol und Hydrochinon bleiben beim Kochen mit Wasser unzersetzt, die übrigen Kaliumverbindungen zersetzen sich unter diesen Umständen weiter.

[2]) Succinylobernsteinsäuremethylester, welchen Verfasser von Mewes aus Monobromacetessigsäuremethylester nach Duisburg (*diese Berichte* XVI, 137) darstellen liess, schmilzt nicht, wie Ebert angiebt, bei 152°, sondern bei 132°. — Aus einem Gemenge von Bromacetessigäthyl- und -methylester wurde nicht ein gemischter Aethylmethylester, sondern ein Gemisch von Methyl- und Aethylester der Succinylobernsteinsäure erhalten.

XXI, Ref. 58—59) auf seine früheren Aeusserungen (*diese Berichte* VIII, 30) hin und stellt seinem Gegner folgende Frage: wenn das aus tertiärem Jodbutyl und Silbernitrat entstehende tertiäre Nitrobutan nach Geuther die Formel $(CH_3)_2:C(\underset{O}{\diagdown})\!-\!NOCH_3$ besitzt, also die 4 Kohlenstoffatome nicht mehr mit einander direct verbunden enthält, wie erklärt es sich dann, dass dieser Nitrokörper durch Reduction in tertiäres Butylamin übergeht?

Gabriel.

Ueber Verbindungen von Leim mit Gerbsäure von Carl Böttinger (*Ann.* 244, 227—232). Verfasser hat die Stickstoffgehalte der Fällungen, welche durch Zusatz von Gerbstoffen zu Leimlösungen erhalten werden, mittelst der Kjeldahl'schen Methode bestimmt. 1) Niederschlag von Leim mit Tannin enthält bei 100° getrocknet, 11.08—10.73 pCt. Stickstoff, besitzt also, da der Stickstoffgehalt des Leims selber zu 16.5 pCt. gefunden wurde, einen Tanningehalt von etwa 34 pCt. 2) Niederschlag von Leim mit Eichenrindegerbsäure enthält 9.4—9.5 pCt. Stickstoff, d. h. 42.7 pCt. Gerbstoff. 3) Eichenlohgares Leder enthält ebenfalls 9.03 resp. 9.24 pCt. Stickstoff. Verfasser beschreibt das Verhalten der Zersetzungsproducte, welche beim Erhitzen der 3 Gerbstoffverbindungen mit Wasser resp. Säuren entstehen.

Gabriel.

Verbindungen von Zuckerarten mit Aldehyden und Acetonen von Hugo Schiff (*Ann.* 244, 19—28). Versetzt man eine ziemlich concentrirte, kalte Lösung von Glycose oder Rohrzucker in sehr schwach verdünnter Essigsäure [1]) mit einigen Tropfen eines Aldehyds oder Acetons, so scheidet sich eine farblose, den Wandungen fest anhaftende gummöse Masse ab. Letztere wird nach Abgiessen der übrigen Lösung, erst mit Essigsäure, dann mit absolutem Alkohol durchgeknetet, wobei sie fest wird, schliesslich mit absolutem Alkohol einen Tag lang in Berührung gelassen und darnach über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Alle diese Verbindungen sind sehr hygroskopisch und durch Wasser zersetzbar. Zur Analye wurde die gewogene Substanz in Wasser gelöst, durch Kochen vom freigewordenen Aldehyd oder Aceton befreit und nun der in Lösung befindliche Zucker (ev. nach der Invertirung) mit Fehling'scher Lösung titrirt. Auf diese Weise wurden analysirt und im Molekularverhältnisse von 1 : 1 zusammengesetzt befunden die Verbindungen von Glycose ($C_6H_{12}O_6$) mit Benzaldehyd, mit Salicylaldehyd, mit Cuminol,

[1]) In absoluter heisser Essigsäure lösen sich Glycose und Rohrzucker reichlich, um beim Erkalten theilweis wieder auszufallen; in 97—98 procentiger Essigsäure sind beide Zuckerarten auch in der Kälte sehr reichlich löslich.

mit Rautenöl, mit Furfurol, sowie mit Acetaldehyd und von Saccharose mit Oenanthol sowie mit Furfurol. Die Verbindungen von Glycose sowie Saccharose mit Aceton sind ebenfalls leicht darstellbar, aber leichter zersetzlich. Aehnliche Körper können ferner mit Propion-, Butyr-, Valer-, Anis- und Zimmtaldehyd gewonnen werden. Dagegen lassen sich ähnliche Verbindungen unter Anwendung anderer Lösungsmittel wie z. B. Glycerin, Ameisensäure u. s. w. nicht erhalten. Auch die acetylirten Glycosen (ein Monacetylproduct ausgenommen), sowie die Glycoside geben mit Aldehyden und Acetonen keine Verbindungen, allein aus dem Glycosid Helicin wurde ein Körper $C_{13}H_{16}O_7 . C_6H_{12}O_6$ gewonnen. Die Verbindungen von Glycose mit Acetessigester $C_6H_{10}O_3 . C_6H_{12}O_6$ sowie mit Campher $C_{10}H_{16}O . C_6H_{12}O_6$ und von Rohrzucker mit Campher $C_{10}H_{16}O . C_{12}H_{21}O_{11}$ sind in Darstellung und Eigenschaften den oben beschriebenen Körpern durchaus ähnlich. — Milchzucker, Glycerin, Erythrit und Mannit geben mit Aldehyden oder Acetonen keine den vorgenannten ähnliche Verbindungen.

Gabriel.

Die Zusammensetzung der Jodstärke von F. Seyfert (*Ztschr. f. angew. Chem.* 1888, 15—19). Unter der Voraussetzung, dass dem Stärkemolekül die von Pfeiffer und Tollens aufgestellte Formel $C_{24}H_{40}O_{20}$ zukommt, führen die Analysen des Verfassers auf die empirische Formel für die Jodstärke: $(C_{24}H_{40}O_{20})_6J_7$ oder deren ganzes Vielfaches. Gleichzeitig ergaben die angestellten Versuche folgendes Verfahren an die Hand, wie in einem Stärkemehl der Gehalt an Stärke sich in verhältnissmässig kurzer Zeit ermitteln lässt: 1 g Stärke wird mit 100—150 ccm heissem Wasser übergossen und im siedenden Wasserbad völlig verkleistert. Man spült in einen 500 ccm fassenden Messkolben, giebt 50 ccm einer Jodlösung zu, die möglichst wenig Jodkalium und im Liter 12—13 g Jod enthält, ferner 20 ccm concentrirter Salzsäure, füllt zur Marke auf und schüttelt gut durch. Nachdem sich der Niederschlag so weit gesetzt hat, dass sich zweimal 100 ccm oder zweimal 50 ccm von der überstehenden klaren Jodlösung entnehmen lassen, titrirt man mit Natriumhyposulfitlösung die entnommenen Volumina zurück. Aus der obigen Formel geht hervor, dass sich die Stärkesubstanz mit 22.865 pCt. Jod verbindet. Multiplicirt man also die in den Niederschlag übergegangene Menge Jod mit 4.37, so ergiebt sich die vorhandene Menge Stärkesubstanz.

Freund.

Enthalten die Getreidearten Zucker? von A. v. Asboth (*Chem.-Ztg.* XII, 25, 53). Auf Grund früherer Untersuchungen (vergl. *diese Berichte* XX, 483, Ref.) war der Verfasser zu dem Schlusse gelangt, dass die Getreidearten keinen Zucker enthalten. Um die hiergegen erhobenen Einwände zu widerlegen, beruft sich der Verfasser

zuvörderst auf die Versuche von Oudemans, erörtert ferner die von verschiedenen Chemikern zur Bestimmung des Zuckers in den Getreidearten in Vorschlag gebrachten Methoden und beschreibt endlich eine Anzahl eigener Versuche. Er kommt zu dem Schluss, dass die Getreidearten keinen Zucker, und zwar weder Glycose noch Saccharose enthalten, und schreibt die von einigen Analytikern gewonnenen, gegentheiligen Resultate der Anwendung schlechter Methoden zu. Freund.

Ueber das Vorkommen von Rohrzucker in unreifen Kartoffelknollen von E. Schulze und Theodor Seliwanoff (*Landwirthsch. Vers.-Stat.* XXXIV, 403—407). Nachdem bereits durch eine Untersuchung von J. Hungerbühler das Vorkommen einer reducirend wirkenden Substanz in jungen Kartoffelknollen nachgewiesen worden war, ist es den Verfassern nunmehr gelungen, zu zeigen, dass diese Substanz Rohrzucker ist. Getrocknete und feingeriebene, junge Kartoffeln wurden mit 90procentigem kochendem Alkohol extrahirt und die filtrirte Flüssigkeit in geeigneter Weise mit einer Lösung von Strontiumhydrat behandelt. Der entstandene Niederschlag, welcher den Zucker als Disaccharat enthält, wurde alsdann in Wasser aufgeschwemmt und mit Kohlensäure zerlegt. Aus dem zur Syrupconsistenz eingedampften Filtrat wurde der Rohrzucker krystallinisch gewonnen. Freund.

Ueber den Nachweis von Rohrzucker in vegetabilischen Substanzen von E. Schulze (*Landwirthsch. Vers.-Stat.* XXXIV, 408—413). Im Anschluss an die vorstehend referirte Untersuchung hat der Verfasser die daselbst zum Nachweis des Rohrzuckers angewendete Methode auf ihre allgemeine Brauchbarkeit geprüft. In etiolirten Kartoffelkeimen, im Blüthenstaub von Pinus sylvestris, sowie in den Wurzeln der Mohrrübe (Daucus carota) wurde Rohrzucker mittelst jener Methode aufgefunden. Zum Schluss bemerkt der Verfasser, dass der Rohrzucker nicht das einzige Kohlehydrat ist, welches durch Strontian gefällt wird, und weist auf die Maassregeln hin, welche zur Vermeidung von Irrthümern zu treffen sind. Freund.

Ueber Morindon von T. E. Thorpe und W. Smith (*Chem. Soc.* 1888, I, 171—175). Das (*diese Berichte* XX, Ref. 173) beschriebene Morindon, $C_{15}H_{10}O_5$, wird als ein Trihydroxymethylanthrachinon angesprochen. Bei der Destillation desselben mit Zinkstaub entsteht Methylanthracen, welches bei der Oxydation mit Chromsäure Anthrachinoncarbonsäure (*Ann. Chem.* 183, 167) liefert. Morindon liefert bei der Oxydation mit Permanganat keine Phtalsäure, wie das Alizarin. Schotten.

Ueber die angebliche Identität von Rutin und Quercitrin von E. Schunck (*Chem. Soc.* 1888, I, 262—267). Das Rutin, in der vorliegenden Untersuchung aus Buchweizen dargestellt, unterscheidet sich vom Quercitrin in sehr vielen Punkten, welche hier in einer

Tabelle zusammengestellt sind. Das Rutin hat, bei 100° getrocknet, die Formel $C_{42}H_{50}O_{25} + 2H_2O$; bei 130° wird es wasserfrei. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es gemäss der Gleichung $C_{42}H_{50}O_{25} + 4H_2O = C_{24}H_{16}O_{11} + 3C_6H_{14}O_6$ unter Bildung von 1 Mol. Quercetin und 3 Mol. Isodulcit. Wegen des Quercitrins vergl. Liebermann und Hamburger (*diese Berichte* XII, 1178).

Schotten.

Morphinhydrat von D. B. Dott (*Pharm. Journ. Trans.* 1888, 701). Verfasser hat gefunden, dass das Morphinhydrat, entgegen anderen Beobachtungen, sein Krystallwasser bereits bei Temperaturen unter 100° verliert. Seine Analysen führen ihn zu der Annahme, dass dem Morphinhydrat nicht die Formel $C_{17}H_{19}NO_3 . H_2O$, sondern $8C_{17}H_{19}NO_3 . 9H_2O$ zukommt.

Freund.

Notiz über Sandelholzöl von Peter Macewan (*Pharm. Journ. Trans.* 1888, 661). Es werden zwei Specimina von Sandelholzöl beschrieben, von denen das eine in Indien durch Destillation gewonnen war, während man das andere in England aus dem Holze des Fichibaumes (Santalum Yasi) bereitet hatte. Das indische Oel hat bei 16° das spec. Gew. 0.9896, es siedet bei 289° und besitzt ein spec. Drehungsvermögen = — 9.30°. Das Fichiöl hat die Dichte 0.9768; es wird bei 277° gasförmig und hat ein spec. Drehungsvermögen = —25.5°.

Freund.

Die Bestandtheile der Rinde der wilden Kirsche (Prunus serotina) von Frederick B. Power und Henry Weimar (*Pharm. Journ. Trans.* 1888, 685.) Die Rinde enthält kein krystallisirbares Amygdalin, aber eine analoge Substanz, welche einen etwas bitteren Geschmack besitzt und bis jetzt nur in einer amorphen, extractähnlichen Form erhalten worden ist. Die Substanz scheint in naher Beziehung zu dem sogenannten »Laurocerasin« der Kirschlorbeerblätter zu stehen. Es ist ferner in der Rinde ein Ferment vorhanden, dessen Isolirung auf dem für die Gewinnung von Emulsin oder Synaphtase üblichen Wege bisher nicht gelungen ist. Endlich existirt in der Rinde ein fluorescirender Stoff, welcher in farblosen Nadeln krystallisirt und den Charakter eines Glycosides zeigt. Dieselben sind in kaltem Wasser schwer, in heissem sowohl wie in Aether leicht löslich. Die wässerige Lösung zeigt blaue Fluorescenz, die durch Zusatz von Alkali noch deutlicher hervortritt. Die Krystalle sind geruchlos, schmecken intensiv bitter und schmelzen bei 153°. Eine Reaction auf Zucker zeigen sie erst nach dem Kochen mit verdünnten Säuren.

Freund.

Zusammensetzung und Veränderung des Mastixharzes von E. Reichardt (*Arch. der Pharm.* [3] **26**, 154—163). Verfasser hat altes und neues Mastixharz, welche in ihren Eigenschaften wesent-

lich von einander abweichen, mit Benzin behandelt. Die hierin löslichen Theile beider Harze ergaben bei der Verbrennung fast gleiche Zahlen, die etwa auf die Formel $C_{10}H_{16}O$ hinweisen. Dagegen zeigten die in Benzin unlöslichen Theile eine verschiedene Zusammensetzung. Beim alten Harz deuten die analytischen Zahlen auf die Formel $C_{10}H_{15}O_4$, beim neuen auf $C_{10}H_{15}O_3$. Bei ersterem betrug der Rückstand 33 pCt., beim frischen Harz nur 10 pCt. Es sind also die Veränderungen, welche der Mastix allmählich erleidet, auf Rechnung des Einflusses zu setzen, den der atmosphärische Sauerstoff ausübt.

Freund.

Physiologische Chemie.

Die Reaction des Urins in Beziehung zur Muskelarbeit von V. Aducco (*Giork. dell' accad. di med. di Torino* 1887, 42; *Ann. di chim. e di farmacol.*, 4. Ser., 5, 369—370). Verfasser liess Hunde in einem von Mosso construirten Apparat laufen bis zu eintretender Müdigkeit und beobachtete, dass der Urin unter diesen Verhältnissen erst schwächer sauer, dann alkalisch wurde; nach der Erholung der Thiere zeigte der Urin wieder saure Reaction. Die in Folge der Muskelarbeit beobachtete Alkalescenz war zum Theil durch festes, zum Theil durch flüchtiges Alkali bedingt. Während des Laufes war die ausgeschiedene Harnstoffmenge verringert.

Herter.

Das Pyrogallol als Reagenz auf Propepton von Axenfeld (*Ann. di chim. e di farmacol.*, 4. Ser., 5, 193—195). Das Pyrogallol giebt mit Propepton einen in der Wärme löslichen Niederschlag; diese Reaction ist zehnmal so empfindlich als die entsprechende mit Salpetersäure. Mittels letzterer führte Axenfeld quantitative Bestimmungen aus. Er fand Propepton in den Hauptnahrungsmitteln, in Weizenmehl 1.6 pCt., Weizenbrod 0.23 pCt., Kuhmilch 0.13 pCt., Frauenmilch 0.23 pCt.; in Käse von Stuten 0.32 pCt., Parmesankäse 1 pCt., Schweizer 1.02 pCt., Gorgonzola 1.06 pCt. Die Gewebe des Thierkörpers enthalten Propepton in wechselnder Menge, besonders reich sind die drüsigen Organe; Verfasser bestimmte im Pankreas 0.13, in der Milz 0.113, Leber 0.09, Niere 0.055, Lunge 0.066, im Knochenmark 0.033 pCt.: Gehirn und Muskeln wurden frei davon gefunden.

Herter.

Ueber die Absorption der Gase im Darmkanal und über die Wirkung der Carminativa von Lauder Brunton und T. Cash (*St. Bartholomew's hospital reports* 22, durch *Ann. di chim. e di far-*

macol., 4. Ser., 6, 53). Injicirt man schwerlösliche Gase, Luft, Wasserstoff, Kohlenwasserstoff in den Darmkanal, so werden dieselben nur sehr langsam resorbirt; leicht lösliche, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff verschwinden schnell daraus. Die Carminativa beschleunigen die Absorption der Kohlensäure, indem sie die Darmsecrete vermehren. Herter.

Ueber die Giftigkeit des Urins bei verschiedenen Thieren; Einfluss der Carenz und der Milchdiät von Charrin und G. H. Roger (*Compt. rend. soc. de biolog.* 1887, 145—148. Aus Bouchardt's Laboratorium). Verfasser setzten ihre Untersuchungen über die Giftigkeit des Harns gesunder Thiere (*diese Berichte* XX, Ref. 438) fort. Beim normalen Harn des Meerschweins, welcher sich etwas weniger giftig erwies als der des Kaninchens, und bei dem bedeutend unschädlicheren Hundeharn beruht die Giftigkeit zu 71 bis 80 pCt. resp. zu 71 pCt. auf Kaliwirkung. Während der Carenz (nur Wasser wurde gereicht), sowie bei Milchnahrung nahm die Giftigkeit bedeutend ab. Folgende Tabelle giebt die erhaltenen Resultate. Die unter »Giftigkeit des Urins« aufgeführten Zahlen geben 1. die Zahl der ccm an, welche bei intravenöser Injection 1 kg Thier tödten, 2. die kg Thier, welche der 24stündige Urin zu tödten vermag. Bei gleichmässiger Milchnahrung verschwinden hier die Unterschiede der Species; dieselben beruhen demnach auf der Verschiedenheit der Nahrung.

Versuchsthier	Diät	24stünd. Urinmenge pro kg ccm	Dichtigkeit	24stünd. Harnstoff pro kg g	Giftigkeit des Urins 1. ccm	Giftigkeit des Urins 2. kg
Kaninchen	Vegetabilien	61	1010	0.525	14.98	4.184
»	Milch	152	1008	1.03	96.0	1.746
»	Carenz 1. Tag	52	1019	0.9	34.0	1.709
»	» 2. »	50	1019	1.3	30.0	1.681
»	» 3. »	73	1018	1.3	57.0	1.283
Meerschwein	Vegetabilien	163	1013	2.16	28.0	5.663
»	Milch	130	1009	1.0	78.0	1.649
»	Carenz 1. Tag	46	1024	0.7	27.5	1.706
»	» 2. »	25	1022	0.8	16.94	1.694
»	» 3. »	22	1021	0.63	15.0	1.500
Hund	Fleisch	72	1030	4.36	22.0	3.316
»	Milch	125	1009	0.96	67.8	1.997

Herter

Petroleumvergiftung von Cheay (*Ann. de chim. e di farmacol.*, 4. Ser., 5, 120; *Arch. de pharm.* 1886, 3). Bei einer Frau, welche vergiftungshalber ein halbes Liter Petroleum getrunken hatte, enthielt in den nächsten 4 Tagen der Urin Petroleum, welches sich in Tropfen abschied.

Herter.

Ueber die physiologische Wirkung des Urethan und seinen Antagonismus mit Strychnin von Coze (*Ann. di chim. e di farmacol.*, 4. Ser., 5, 261; *Bull. Gén. de thérap.* 1886, 337). Das Blut zeigt unter dem Einfluss des Urethan einen höheren Sauerstoffgehalt, nach Verfasser weil es die Thätigkeit des Nervensystems herabsetzt.

Herter.

Einige Untersuchungen über den Mechanismus der Wirkung der Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden von Antonio Curci (*Ann. di chim. e di farmacol.*, 4. Ser., 3, 337—350; 5, 353—361). Verfasser machte intravenöse Injectionen der Chloride und fand, dass dieselben alle den Blutdruck erhöhen; die des Kalium, Rubidium und Caesium bewirken dies durch Erregung der Muskeln, die des Natrium und Magnesium durch Erregung der Nerven, die des Lithium, Calcium, Strontium, Baryum durch Erregung beider.

Herter.

Das blaue Pigment der Hydromedusen von Colasanti (*Ann. di chim. e di farmacol.*, 4. Ser., 5, 111—111; *Atti della R. acc. med. di Roma* 1886). Das Pigment, welches Verfasser als »Zoocyanin« bezeichnet, ist in feinen Körnchen in den farblosen Geweben abgelagert. Es löst sich nicht in Alkohol, Aether, Chloroform, wohl aber in Wasser. Die Lösung ist dichroitisch und fluorescirt; sie zeigt drei benachbarte Absorptionsstreifen (zwischen 40 und 67 der Bunsen'schen Scala mit Natrium bei 50). Säuren färben die Lösung zunächst roth, dann entfärben sie; Alkalien färben amethystlila und geben einen flockigen Niederschlag, der den Farbstoff mit niederreisst. Verfasser hält das Zoocyanin für identisch mit den Pigmenten von Cyanea, Aurelia, Irenaeus, Heliopera coerulea, der Salpen- und Syphonophoren, sowie mit dem Stentosin.

Herter.

Ueber die Rolle der Galle bei der Verdauung der Fette von A. Dastre (*Compt. rend. soc. biolog.*, 8. Ser., 4, 782—786). Claude Bernard zeigte an Kaninchen, wo der Ductus choledochus oberhalb des Ductus pancreaticus in den Dünndarm mündet, dass nach Aufnahme von Fett die Chylusgefässe des Darmes oberhalb des pancreatischen Ganges durchsichtig bleiben, während sie unterhalb milchig weiss erscheinen, und er bewies dadurch, dass die Galle ohne den pancreatischen Saft die Verdauung der Fette

nicht bewirken kann. Verfasser machte an zwei Hunden den umgekehrten Versuch. Er unterband den Ductus choledochus und stellte eine Gallenfistel her, durch welche die Galle sich unterhalb der Mündung des Ductus pancreaticus in den Darm ergoss. Die Thiere vertrugen die Operation gut und verhielten sich nach kurzer Zeit ganz normal. Einige Monate darauf erhielten dieselben nach einem Fasttag eine fettreiche Mahlzeit. $3^1/_2$ Stunden darauf wurden die Thiere geöffnet und es zeigten sich die Chylusgefässe nur unterhalb der Einmündung der Gallenfistel milchig weiss, oberhalb derselben nicht. Dastre schliesst daraus, dass, wie durch die Galle allein die Fettverdauung nicht vermittelt werden kann, so auch der Pancreassaft allein ohne Mitwirkung der Galle dazu nicht ausreicht. Herter.

Ueber die Wirkung von Aethoxycaffeïn von Dujardin-Beaumetz (*Ann. di chim. e di farmacol.*, 4. Ser., 5, 261; *Bull. gen. de thérap.* 1886, 241). Verfasser bestätigt die Angaben Filehne's (*diese Berichte* XIX, R. 617), dass durch den Eintritt der Oxäthylgruppe in das Caffeïn dasselbe eine narkotische Wirkung erhält. Herter.

Ueber die Bestimmung des Gesammtstickstoffs im Urin von L. Garnier (*Journ. de pharm. et de chim.* [5] 15, 557). Garnier machte vergleichende Bestimmungen des Harnstickstoffs nach Schneider-Seegen und nach Kjeldahl[1]) im Vergleich mit der Will-Varrentrapp'schen Methode, welche er nach Washborne an 5 ccm Harn ausführte, welche mit 10 g Gyps und 0.5 g Oxalsäure eingetrocknet waren. Es wurde erhalten Stickstoff:

	Nach Will-Varrentrapp	Nach Kjeldahl	Nach Schneider-Seegen
Urin I	3.448	3.439	3.076
» II	10.289	10.301	8.387

Die Kjeldahl'sche Methode verdient demnach entschieden den Vorzug vor der Schneider-Seegen'schen. Herter.

Ueber die physiologische Wirkung des Methan von E. Herter, nach Versuchen von Pouritz (*Congrès périodique international des sciences médicales 8e Session; Compt. rend. publié par C. Lange, Copenhague* 1886, 77—80). Das im Darmkanal durch Gährung gebildete und in den Darmgasen ausgeschiedene Methan (Regnault und Reiset)

[1]) Vergl. Pflüger und Bohland (*diese Berichte* XIX, R. 250), und Henninger (*Bull. soc. chim.* 42, 194).

stammt, nach den Untersuchungen von Ruge und von Tappeiner (*diese Berichte* XVII, R. 262), im Wesentlichen aus Cellulose, ebenso wie das in den Sümpfen gebildete (Popoff, *Arch. f. d. ges. Physiol.* 1875). Wie Verfasser fand[1]), kann auch Essigsäure durch Gährung in Methan (und Kohlensäure) zerfallen; ob dieser Process bei der natürlichen fermentativen Sumpfgasbildung eine erhebliche Rolle spielt, lässt derselbe unentschieden. Ueber die physiologische Wirkung des Methan hat Herter auf Veranlassung von Hoppe-Seyler einen Versuch mit durch Gährung dargestelltem, also von anderen Kohlenwasserstoffen sicher freiem Gas vorgenommen. Ein Gasgemisch mit ca. 21 pCt. Sauerstoff und ca. 79 pCt. Methan wurde in continuirlichem Strom durch eine Glasglocke geleitet, unter welche ein Kaninchen gebracht war. Das Thier verhielt sich darin nicht anders als in atmosphärischer Luft und zeigte auch keinerlei schädliche Nachwirkung. Eingehendere Versuche führte Pouritz unter Leitung Herter's in dessen Laboratorium aus. Das Methan wurde durch Erhitzen von Natriumacetat mit Kalihydrat und Kalk dargestellt und sorgfältig gereinigt. Respirationsversuche, bei denen Meerschweinchen in dem von Herter modificirten Regnault-Reiset'schen Apparat) abwechselnd atmosphärische Luft oder ein dem oben erwähnten ähnliches Gasgemisch athmeten, zeigten keine Beeinflussung der Athmung und der Sauerstoffaufnahme durch das Methan. Auch der Blutdruck wurde durch die Athmung des Methangemisches nicht beeinflusst. Demnach ist das Methan als ein vollständig indifferentes Gas anzusehen. Herter.

Ueber die anästhetischen Eigenschaften des Methan und seiner gechlorten Derivate von J. Regnault und E. Villejean (*Bull. gén. de thér.* 55, Mai und Juni 1886; *Ann. di chim. e di farmacol.*, 3. Ser., 5, 259). Versuche mit Methan wurden an Meerschweinen, Mäusen und Vögeln angestellt, welchen unter einer Glocke Methan und Sauerstoff zugeführt wurde; am Boden der Glocke befand sich ein Rohr zur Aspiration der Luft und eine Lage von Kali zur Absorption der Kohlensäure. Es wurde keine anästhetische Wirkung des Methan beobachtet, wenn Gemische aus 3.5 bis 5 Vol. desselben mit 1 Vol. Sauerstoff bis 8 Stunden lang eingeathmet wurden, auch nicht bei Anwendung höheren Drucks. Methylchlorid mit Luft geathmet bewirkte eine 2 bis 3 Min. nach dem Sistiren der Einathmung aufhörende Anästhesie, welche bei Athmung mit Sauerstoff nach Verfassern mehr ausgesprochen war. 2.7 g hatten etwa denselben Effect wie 1.15 g Chloroform. — Methylenchlorid ruft nach kurzem

[1]) Hoppe-Seyler, *Arch. f. d. ges. Physiol.* 12, 12.

Reizstadium eine vollkommene Anästhesie hervor; beim Erwachen aus derselben treten Krämpfe auf; nach 11 Min. ungefähr ist der Normalzustand wieder hergestellt. Tetrachlorkohlenstoff wirkt anästhetisch wie letzteres, ist aber gefährlicher, da er leicht Herzlähmung hervorruft. Herter.

Die Wirkung der Alkaloïde im Pflanzen- und Thierreich von A. Marcacci (*Ann. di chim. e di farmacol.*, 4. Ser., 5, 3—7). I. Gährungen. Die Milchsäuregährung wird nach dem Verfasser befördert durch Zusatz von Wasser, Chlornatrium, Sulfat von Kalium, Natrium, Atropin, Morphin; verlangsamt durch die Salze von Veratrin, Chinin, Cinchonamin und besonders Strychnin[1]). Die Alkoholgährung wird durch die genannten Salze befördert, ausser durch die des Cinchonamin und Chinin. II. Thiere. Froscheier entwickeln sich nicht in Strychninlösung, in Morphin und Atropinlösung besser als in destillirtem Wasser. Frösche sterben zuerst in den Lösungen von Strychnin und Veratrin, dann in destillirtem Wasser, Chinin und Atropin. In Morphinlösung (wie die übrigen 0.05 pCt.) leben sie Monate lang. III. Pflanzen sind auch der Giftwirkung der Alkaloïde unterworfen[2]); sie sind im Allgemeinen empfindlich gegen Chinin und Cinchonin, nicht aber gegen Morphin. Samen von Erbsen und Bohnen wurden in der Keimung auch durch Strychnin und Veratrin, am wenigsten durch Atropin gestört. Die Alkaloïde werden durch die Wurzeln aufgenommen. Herter.

Ueber die Wirksamkeit des Thymol bei Desinfection des Darmkanales von V. Martini (*Ann. univ. di med.* 1887, durch *Ann. di chim. e di farmacol.*, 4. Ser., 5, 144.) Während des Gebrauches von Thymol bei verschiedenen Affectionen des Darmkanales verschwand das Phenol aus dem Harn, die Fäulniss im Darm wurde also vollständig unterdrückt. Verfasser gab 2 g pro die, doch wurden auch 8 g ohne Schaden ertragen. Herter.

Ueber die Wirkung der Substanzen, welche vermittelst des Nervensystems die Temperatur der Thiere erhöhen oder herabsetzen von Ugolino Mosso (*Atti della R. accad. delle scienze di Torino*, **21**, 1886, durch *Ann. di chim. e die farmacol.*, 4. Ser., 5, 340—341). Nach Mosso bewirkt das Curare in kleinen Dosen

[1]) Die Alkaloïde wurden in verdünnten Lösungen als neutrale Sulfate angewendet, nur das Chinin als Hydrochlorat.

[2]) Weyl (Ueber den Einfluss chemischer Agentien auf die Assimilationsgrösse grüner Pflanzen. *Sitzber. d. phys.-med. Ges.* Erlangen 1881) sah die Sauerstoffausscheidung von Elodea canadensis unter dem Einfluss von Strychnin schnell abnehmen, während Morphin und Veratrin 0.25 pCt. ohne schädliche Wirkung waren. Vergl. dagegen Richet, *Rev. scientif.* 1886, No. 1 und 2.

keine Herabsetzung, sondern eine Erhöhung der Körpertemperatur (vergl. Zuntz, *Arch. f. d. ges. Physiol.* 12, 522), er ist deshalb der Meinung, dass das Muskelsystem nicht der Hauptherd der thierischen Wärmebildung sei. Das Strychnin kann die Körpertemperatur erhöhen, auch wenn durch vorgängige Curarisirung eine sichtbare Wirkung auf die Muskeln ausgeschlossen ist. Die temperaturherabsetzende Wirkung von Chloral, Opium und Curare in grösserer Dose beruht auf Beeinflussung des Nervensystems. Diese ist besonders ausgesprochen beim Chloral, welches auch in kleiner Dose das Zustandekommen der Temperaturerhöhung durch Cocaïn, Strychnin etc. verhindert. Uebermässige Dosen Strychnin erhöhen die Temperatur nicht. Bei Vergiftung durch Thebaïn, Picrotoxin und Milchsäure steigt die durch diese Substanzen herabgesetzte Temperatur plötzlich kurz vor dem Tode, ohne dass bedeutende Muskelcontractionen zu beobachten sind. Aus Versuchen an Hunden mit durchschnittenem Rückenmark schliesst Verfasser, dass thermische Centren nicht allein im Gehirn, sondern auch im Rückenmark liegen.

Herter.

Toxikologische Untersuchung über das Cyanquecksilber von Luigi Marenco (*Ann. di chim. e di farmacol.*, 4. Ser., 6, 172—184). Kaninchen sterben nach Zufuhr von 0.06 bis 0.08 g Cyanquecksilber in den Magen; nach 0.04 g erholen sie sich meist. Wie Claude Bernard beobachtete, wird das Cyanquecksilber im Magen unter Entwickelung von Blausäure zersetzt. Ranieri Bellini [1]) hielt dies für einen Beweis der Anwesenheit freier Salzsäure; indessen wird diese Zersetzung in Gegenwart von Chlornatrium auch durch Weinsäure oder Oxalsäure bewirkt (Plugge, *diese Berichte* XII, 2098 [2]). Nach Verfasser zerlegt auch normales Blut das Cyanquecksilber, ebenso Eierweiss, nicht aber Chlornatrium mit Natriumbicarbonat. In faulenden Theilen konnte Verfasser noch nach 10 Tagen die Blausäure des Cyanquecksilbers nachweisen, nach 45 Tagen nicht mehr.

Herter.

Auswaschung des Organismus bei Vergiftungen von Sanquirico (*Bollettino della società tra i cultori di scienze mediche in Siena, Anno* 4, Vol. 6, durch *Ann. di chim. e di farmacol.*, 4. Ser., 5, 264). Verfasser spritzte nach Vergiftungen erhebliche Quantitäten Chlornatriumlösung 0,75 pCt. in das Gefässsystem, um die Ausscheidung der Gifte zu befördern. Mit Strychninsulfat, Alkohol, Chloralhydrat wurden günstige Resultate erzielt, mit Curarinsulfat und Morphin aber ungünstige, wegen der starken Herabsetzung des Blutdruckes, welche die Secretionen hemmt.

Herter.

[1]) *Lo Sperimentale* XXV, 250, 1870.

[2]) In Uebereinstimmung mit Guareschi, *Osserv. tossic. sulla ricerca dell' HNC e cianuri.* Siena 1870.

Analyse der Schafsmilch von Giuseppe Sartori (*Ann. di chim. e di farmacol.* 4. Ser. 6, 203—206). Sartori hat die Mischmilch von 2700 Schafen aus S. Maria di Galera bei Rom analysirt. Des Morgens wurden 390, des Abends 405 L gewonnen. Folgendes sind die erhaltenen Werthe:

	Morgenmilch	Abendmilch	Mittel
Spec. Gewicht bei 15° . . .	1.0374 g	1.0881 g	1.0377 g
Wasser	79.04 pCt.	78.37 pCt.	78.70 pCt.
Fett	8.90 »	8.99 »	8.90 »
Albuminstoffe	6.16 »	6.55 »	6.34 »
Milchzucker	5.04 »	5.08 »	5.01 »
Asche	0.99 »	1.04 »	1.— »

Das Wasser wurde durch Verdampfung im Gay-Lussac'schen Trockenofen bestimmt, die Albuminstoffe nach Ritthausen[1]) (*Journ. f. prakt. Chem.*, N. F. 15, 329), das Fett durch Extraction des Kupfersulfatniederschlages im Soxhlet'schen Apparat. Der Milchzucker wurde nach Soxhlet bestimmt[2]). 25 g Milch wurden mit 400 ccm Wasser verdünnt, nach Ausfällung der Albuminstoffe mit Kupfersulfat auf 500 ccm gebracht, filtrirt, 100 ccm des Filtrats mit 50 ccm Fehling'scher Lösung 6 Minuten gekocht, das ausgeschiedene Kupferoxydul auf Asbest gesammelt, getrocknet, zu Kupfer reducirt und gewogen. Herter.

Alkohol bei der fauligen Gährung von Eierweiss von D. Vitali (*Ann. di chim. e di farmacol.* 4. Ser. 5, 113—114). Aus faulem Eiereiweiss, welches lange Zeit gestanden hatte, wurde durch fractionirte Destillation eine geringe Menge Aethylalkohol erhalten, nachgewiesen durch die physikalischen Eigenschaften, Bildung von Jodoform, Essigsäure, Kakodyloxyd, Molybdänäthyldisulfocarbonat (Vitali). Verfasser hält es für das wahrscheinlichste, dass der Alkohol aus dem in dem Eierweiss enthaltenen Zucker (nach Lehmann und Meissner) 0.05—0.8 pCt. durch Gährung entstanden war. Herter.

[1]) Die Methode wird empfohlen von G. Sartori, *Analisi del latte* 1887.
[2]) *Zeitschr. f. analyt. Chem.* 1881, 434.

Analytische Chemie.

Bestimmung der Chlorate mit Hülfe des Zinkkupferelementes von C. H. Bothamley und G. R. Thompson (*Chem. Soc.* 1888, 164—167). Bei der Bestimmung der Chlorsäure durch Reduction derselben mittels des Zinkkupferpaares (welches durch Behandlung granulirten Zinks mit Kupfervitriollösung erhalten wird) sind häufig zu niedrige Gehalte gefunden worden. Dieses rührt nach den Verfassern nicht von unvollständiger Reduction her, sondern von der Bildung eines in Wasser fast unlöslichen Zinkoxychlorides. Zur Erlangung zuverlässiger Ergebnisse verfahre man in folgender Weise: Die Lösung soll in 25 ccm nicht mehr als 0.5 g Kaliumchlorat oder das äquivalente Gewicht eines anderen Chlorates enthalten. Man erwärme dieselbe eine halbe Stunde erst gelinde mit dem Zinkkupferelemente, welches von der Flüssigkeit eben bedeckt sein soll und koche dann eine halbe Stunde lang. Dann füge man soviel verdünnte Schwefelsäure hinzu, dass der Niederschlag von Zinkhydroxyd und Zinkoxychlorid gerade gelöst wird, filtrirt, neutralisirt mit reinem gefälltem Calciumcarbonat und titrirt das Chlor in gewöhnlicher Weise. Schertel.

Bestimmung von Jod von Norman Mc. Culloch (*Chem. News* 57, 45—48). Im Eingange der Abhandlung wird darauf hingewiesen, dass die von Reinige angegebene Methode, welche auf der Reactionsgleichung: $KJ + K_2Mn_2O_8 = KJO_3 + K_2O + 2MnO_2$ basirt, deswegen nicht anwendbar ist, weil, wie durch eine Reihe von Versuchen gezeigt wird, Mangandioxyd in Gegenwart von jodwasserstoffsauren Salzen eine geringe aber deutliche Reduction erleidet. Verfasser sucht diese Schwierigkeit zu umgehen, indem er vorschlägt nicht wie Reinige in alkalischer, sondern in saurer Lösung zu arbeiten. Zu seinen Controllversuchen löste er eine gewogene Menge Jod in wenig Natronlauge, fügte Chlor- und Bromkalium und dann einen Ueberschuss von trockenem Kaliumpermanganat hinzu. Nachdem man einige Zeit erwärmt hat, wird eine genügende Menge starker Schwefelsäure zugesetzt und solange erhitzt, bis Dämpfe von Schwefelsäure zu entweichen beginnen. Es bleibt dabei eine braune, trübe Flüssigkeit zurück, welche das angewandte Jod in Form von Jodsäure enthält und absolut frei von Chlor und Brom ist. Nachdem das Reactionsproduct genügend mit Wasser verdünnt worden, wird schweflige Säure im Ueberschuss hinzugefügt und filtrirt. Das Filtrat enthält nunmehr alles Jod als Jodwasserstoffsäure, welche durch Zusatz von Silbernitrat gefällt und gravimetrisch bestimmt werden kann. Aber auch titrimetrisch

lässt sich die Menge des Jods im Filtrat ermitteln. Die Reactionsgleichung: $K_2Mn_2O_8 + 10HJ + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10J + 8H_2O$ ist als Basis einer Titrirmethode deshalb nicht verwendbar, weil das sich ausscheidende Jod die Flüssigkeit dunkel färbt und man demnach nicht weiss, wenn man mit dem Zusatz der Permanganatlösung aufzuhören hat. Diese Schwierigkeit kann man jedoch beseitigen, wenn man die Titration in Gegenwart eines Ueberschusses von Blausäure vornimmt, welch letztere auf das Permanganat keine Einwirkung ausübt. Das freiwerdende Jod setzt sich dann zu Jodwasserstoff und Jodcyan um, welche beide farblos sind und die Beobachtung der Endreaction gestatten. Die Gleichung, nach welcher sich der Process vollzieht, ist alsdann folgende: $2K_2Mn_2O_8 + 10HJ + 10HCN = 2K_2SO_4 + 4MnSO_4 + 10CNJ + 16H_2O$. Freund.

Die Bestimmung von Kieselsäure in Eisen und Stahl von J. Morgan (*Chem. News* **56**, 221). Verfasser kritisirt eine über den gleichen Gegenstand von Turner veröffentlichte Mittheilung (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 599) und bemerkt in Bezug auf die Bestimmung von Kieselsäure in phosphorhaltigen Eisensorten Folgendes: Hält man mit dem Abdampfen der Lösung, welche durch Digestion von 4 g Eisen mit Königswasser erhalten wird, inne, wenn die Flüssigkeit die Consistenz eines dicken Syrups erreicht hat, so ist, bei darauffolgender Behandlung mit Salzsäure und heissem Wasser, die gewonnene Kieselsäure weiss und frei von Phosphor und Eisen. Freund.

Ueber die Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure von v. Dircks und F. Werenskiold (*Landwirthsch. Vers.-Stat.* XXXIV, 425—455). Freund.

Vereinfachung der Kalibestimmung von E. Bauer (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1888, 11). Es wird empfohlen, bei Gegenwart von Sulfaten erst den Gehalt an Schwefelsäure zu bestimmen und dann zu der mit Salzsäure versetzten Probe eine äquivalente Menge Barytlösung zufliessen zu lassen. Das Filtrat ist dann unmittelbar zur Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid geeignet. Freund.

Eine Methode zur Trennung des Natriums und Kaliums von Lithium durch die Einwirkung von Amylalkohol auf die Chloride, nebst einer Notiz über eine ähnliche Trennung derselben Elemente von Calcium und Magnesium von F. A. Gooch (*Chem. News* **55**, 29).

Prüfung des Quecksilberoxydes auf Chloridgehalt von Th. Fels (*Arch. der Pharm.* [3], **26**, 29). Verfasser weist darauf hin, dass, wenn man Quecksilberoxyd zur Prüfung auf einen Chloridgehalt in Salpetersäure löst und Silbernitrat zufügt, auch dann eine gewisse

Menge Chlor sich der Beobachtung entzieht, wenn man nach B. Fischer's Vorschlag die Lösung in der Kälte vornimmt. Bessere Resultate werden erhalten, wenn man Essigsäure anstelle der Salpetersäure zur Lösung des Oxydes verwendet. Freund.

Ueber die Fällung des Mangans als Sulfür von C. Meineke (*Zeitschrift für angewandte Chem.* 1888, 3). Die Abscheidung des Mangans als Sulfür bietet mancherlei Vorzüge, zumal, wenn es sich um die Trennung des Mangans von Kalk und Magnesia handelt. Die unangenehmen Eigenschaften des röthlichen Schwefelmangans haben der Anwendung dieser Methode bisher im Wege gestanden; wird das Mangan jedoch als grünes Sulfür gefällt, so gestaltet sich das Verfahren zu einem sehr brauchbaren. Diese grüne Verbindung bildet sich stets, wenn man der zu fällenden Lösung geringe Mengen Kaliumoxalat zufügt. Handelt es sich um die Trennung des Mangans von Kalk, so muss ein solcher Zusatz natürlich vermieden werden; es ist alsdann zur Bildung des grünen Sulfürs erforderlich, der kochenden Lösung einen grossen Ammoniaküberschuss und, ohne das Sieden zu unterbrechen, hierauf das Schwefelammon zuzusetzen. Nach geschehener Fällung wird etwa noch 5 Minuten gekocht und dann zum Abklären, was etwa 5 Minuten in Anspruch nimmt, zur Seite gestellt. Der Verfasser empfiehlt, das Mangansulfür durch Glühen in Oxyduloxyd überzuführen, welches Verfahren dem Glühen des Niederschlages mit Schwefel im Wasserstoffstrome vorzuziehen ist. Freund.

Kurze Methode der Manganbestimmung im Roheisen, Stahl etc. von G. Weissmann (*Chem.-Ztg.* XII, 206). 0.4 g der Bohrspähne werden mit 30—40 ccm einer Lösung, die aus 10 Th. concentrirter Salpetersäure, 10 Th. Wasser und 2 Th. concentrirter Schwefelsäure besteht, versetzt. Nach erfolgter Auflösung giebt man unter kräftigem Umschütteln 4—5 g chemisch reines Bleihyperoxyd zu, kocht 2—3 Minuten und wiederholt diese Operation noch einmal. Nun lässt man absitzen, filtrirt die Uebermangansäure über gut geglühtem Asbest und decantirt den dunklen Rückstand so lange, bis die darüber stehende Flüssigkeit keine Spur einer Rosafärbung zeigt. Die im Filtrat befindliche Uebermangansäure wird dann mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydulammon titrirt. Die ganze Operation erfordert etwa 1 Stunde Zeit. Freund.

Bestimmung des Eisens durch Nitroso-β-Naphtol von C. Meineke (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1888, 5). Verfasser hat eine Anzahl von Eisenerzen nach der von v. Knorre und Ilinski angegebenen Methode untersucht. Er empfiehlt die Lösung des Nitroso-β-naphtols nicht in der Wärme, sondern kalt der Eisenlösung zuzufügen, wodurch einige kleine Vortheile erreicht werden. Freund.

Trennung des Platins von den Platinmetallen von Pirngruber (*Berg- und Hüttenmännische Ztg.* 1888, 29). In dem *Engin. and Min. Journ.* 1887, Vol. 44, No. 15 ist von dem Verfasser folgendes Verfahren zur Verarbeitung von Platinmineralien angegeben worden: Man kocht das Erz mit Königswasser, wobei Platin, Palladium und Rhodium in Lösung gehen. Durch Zusatz von Salmiak wird das Platin gefällt; neutralisirt man das Filtrat mit Soda und fügt dann Quecksilbercyanid hinzu, so scheidet sich das Palladium als $PdCy_2$ aus; wird das Filtrat mit Salzsäure eingedampft und mit Alkohol behandelt, so fällt das Rhodium in Form von $3\,NaCl\,RoCl_3$ aus. Der in Königswasser unlösliche Theil des Erzes, bestehend aus Iridium, Osmium, Ruthenium, Titaneisen, Chromeisen u. s. w. wird im Luftstrom erhitzt und dabei das Osmium als OsO_4 verflüchtigt, während sich das Ruthenium am Ende der erhitzten Röhre als RuO_2 absetzt. Der Rückstand, mit Kochsalz gemischt im Chlorstrom erhitzt, giebt an siedendes Wasser das Iridium als $2\,NaCl\,IrCl_4$ ab. Freund.

Eine neue Methode arsenhaltige Sulfide zu zersetzen von H. Warren (*Chem. News* 56, 193). Handelt es sich darum, Kobaltspeise oder eine arsenhaltige Legirung zu zersetzen, so wird der gehörig zerkleinerte Regulus in einem Kessel mit roher Salzsäure angerührt, welche man vorher mit Kupfernitrat versetzt hat, und einen Tag lang der Einwirkung überlassen. Die Salzsäure macht aus dem Kupfernitrat Salpetersäure frei; letztere löst die Metalle und diese werden wiederum durch die Salzsäure unter Regenerirung von Salpetersäure zerlegt. Die Legirung wird auf diese Weise hauptsächlich von Kobalt und Nickel befreit; der Rückstand, welcher noch Kobalt und Nickel enthält, hauptsächlich aber aus Arseniden und Sulphiden besteht, wird alsdann geröstet, das Product mit Salzsäure behandelt und die so gewonnene Lösung der ersten hinzugefügt. Durch Zusatz von metallischem Eisen wird hierauf das Kupfer, sowie eine beträchtliche Menge von Arsen und Wismuth ausgefällt. Das in Lösung gegangene Eisen schlägt man mit Kalkmilch nieder, die zugleich den Rest des Arsens in Form von basisch arsensaurem Eisen fortnimmt. Die im Rückstand befindlichen Salze des Kobalts und Nickels werden auf die gewöhnliche Weise getrennt und weiter verarbeitet. Freund.

Bestimmung des Bleigehaltes in Zinnlegirungen von G. Schwarz (*Chem.-Ztg.* XII, 52). 1 g der möglichst fein ausgewalzten Bleizinnlegirung wird mit 20 ccm concentrirter Salzsäure übergossen und gelinde erwärmt. In der Regel ist die Einwirkung nach einer halben Stunde beendet. Ohne etwa ausgeschiedenen Metallschwamm zu berücksichtigen, setzt man Bromwasser bis zur Gelbfärbung zu, wodurch etwa vorhandenes Antimon in Lösung geht. Man kocht das überschüssige Brom weg, verdünnt zu 100 ccm, lässt erkalten und

giesst in dünnem Strahle in eine Lösung von 40 g käuflichem, krystallisirten Schwefelnatrium in 150 ccm Wasser ein. Das Schwefelblei wird hierauf abfiltrirt, mit Salpeterschwefelsäure zu Sulfat oxydirt, geglüht und gewogen. Das gewogene Bleisulfat, mit basisch weinsaurem Ammoniak erwärmt, löst sich bis auf Spuren von Zinnoxyd, die man sammelt und in Abrechnung bringt. Freund.

Ueber die in der Analyse von Eisenerzen gebräuchlichen Methoden, mit einer Betrachtung der verschiedenen Verfahren, welche zur Bestimmung der Phosphorsäure in Vorschlag gebracht worden sind von A. A. Blair (*Chem. News* 56, 183. 197. 202. 214. 234). Die Abhandlung, welcher eine Reihe von Holzschnitten beigefügt ist, enthält wesentlich eine Zusammenstellung der in der Eisenindustrie gebräuchlichen, analytischen Methoden.

Freund.

Die Bestimmung von Kohlenstoff in Stahl von Bertram Blount (*Chem. News* 57, 27). Der Verfasser theilt einige Erfahrungen mit, die er bei der Analyse von Stahlsorten gesammelt hat.

Freund.

Verfahren zur Bestimmung des Alkohols von B. Röse (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1888, Heft 2, pag. 31). Während Alkohol, wenn er in der Kälte oder auch in der Wärme mit überschüssigem Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht wird (unter Aldehydbildung) nicht vollständig verbrannt wird, vollzieht sich die Oxydation wenn man zu einem Gemisch von Alkohol und überschüssiger Chamäleonlösung concentrirte Schwefelsäure setzt so, dass der erstere augenblicklich vollständig in Kohlensäure und Wasser übergeführt wird. Die überschüssige Uebermangansäure kann dann nach dem Verdünnen mit Wasser mit vierfach oxalsaurem Kali (Ulbricht und Reisel) zurücktitrirt werden. Zur Analyse von Gemischen von Wasser und reinem Alkohol giebt ein auf dieses Verhalten gegründetes Verfahren sehr genaue Zahlen. In wie weit es sich zur Alkoholbestimmung in vergohrenen Flüssigkeiten benutzen lässt, verspricht der Verfasser zu untersuchen. Will.

Die mikroskopische Untersuchung von Schweinfurter Grün von H. Sattler (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1888, Heft 2, pag. 35). Erörterung der verschiedenen Methoden zur Darstellung dieses Farbstoffs und der Vortheile, welche die mikroskopische Untersuchung desselben bietet. Will.

Zwei Apparate zum gasverlustfreien Anbohren der Korke der Mineralwasser- oder Schaumweinflaschen behufs genauer Bestimmung der bei Atmosphärendruck entweichenden Kohlensäure von C. Reinhardt (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1888, Heft 2, pag. 48).

Reduction des Goldchlorids durch Holzkohle von A. Görz (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1888, Heft 3, pag. 63). Vorläufige Versuche über die Verwendbarkeit der Kohle zur Reduction der bei dem Plattner'schen Process erhaltenen Goldlösungen und über die Erklärung der Wirkungsweise der Holzkohle bei diesem Verfahren. Es zeigte sich, dass die Reduction durch Holzkohlepulver in der Kälte langsam und unvollständig, in der Siedehitze rasch und vollständig verläuft. WIII.

Stärkebestimmung in Getreidekörnern von Monheim (*Zeitschr. für angew. Chem.* 1888, Heft 3, S. 65). Der Verfasser theilt eine Reihe von Analysen mit, aus welchen hervorgeht, dass keines der bis jetzt vorgeschlagenen Verfahren das Lintner'sche, oder auch das auf denselben Grundsätzen beruhende Zipperer'sche mit dem Lochlet'schen Dampftopfe an Sicherheit der Ausführung und Gleichmässigkeit der Resultate erreicht. Die Brauchbarkeit des Asboth'schen Verfahrens wird entschieden bestritten. WIII.

Ueber die allgemeinen Reactionen des Sodafabrikationsprocesses, mit besonderer Berücksichtigung thermochemischer Verhältnisse von G. Lunge (*Zeitschr. für angew. Chem.* 1888, Heft 4, S. 96).

Zur Analyse der Milchfettsäurebestimmung von B. Röse (*Zeitschr. f. angewandte Chem.* 1888, Heft 4, 100). Durch Zusatz von Alkali (Ammoniak), Alkohol, Aether und Petroläther und Umschütteln wird eine bekannte Milchmenge in zwei völlig scharf voneinander geschiedene Schichten getrennt, von denen die untere die Gesammtmenge der Eiweissstoffe, des Milchzuckers und der Salze, die obere ausser dem Fett nur noch leicht flüchtige Stoffe enthält. Durch Bestimmung des nicht flüchtigen Rückstandes in einem abgemessenen Theil des bekannten Gesammtvolums der Aether-Petrolätherschicht kann man den Gesammtgehalt der Probe an Fett genau ermitteln. Hinsichtlich der zu diesem Zweck empfohlenen Scheidebürette und der Details des Verfahrens s. d. Orig. WIII.

Neue maassanalytische Bestimmung von Antimonoxydverbindungen und arseniger Säure von A. Jolles (*Zeitschr. f. angewandte Chemie* 1880, 6, 160). Als Oxydationsmittel verwendet der Verfasser Kaliummanganat in alkalischer Lösung. Dadurch werden Antimonoxydverbindungen, wie arsenige Säure leicht und vollständig oxydirt. Die Kaliummanganatlösung, welche stets frisch bereitet werden soll, wird zunächst auf eine Brechweinsteinlösung von bekanntem Gehalt eingestellt. Zu der abgemessenen Manganatlösung lässt man die zu prüfende Antimon- resp. Arsenlösung zufliessen, bis

die grüne Farbe in eine gelblich braune übergeht. Zur Controlle kann um den Endpunkt der Reaction sicher festzustellen eine Tüpfelprobe mit Salpetersäure angestellt werden. Will.

Ueber die Bestimmung von Stärke mittelst Baryt von F. Seifert (*Zeitschr. f. angewandte Chemie* 1888, 5, 126). Die Resultate, welche Verfasser erhielt, sprechen nicht für die Brauchbarkeit der Asboth'schen Methode. Will.

Ueber die maassanalytische Bestimmung der Antimonsäure von G. v. Knorre (*Zeitschr. f. angewandte Chemie* 1888, 6, 155). Der Verfasser hat die verschiedenen für diesen Zweck angegebenen Methoden geprüft. Als beste ergab sich die von Weller beschriebene (Destillation des $SbCl_5$ mit JK und Titration des überdestillirten Jods) oder eine vom Verfasser näher ausgearbeitete, welche auf der Reduction der Antimonsäure mit schwefliger Säure zu Antimonoxyd und Titration mit Jodlösung beruht. Will.

Notiz über den Nachweis von Essigsäure in Gegenwart von Morphin von G. Stillingfleet Johnson (*Chem. News* 57, 83). Eine Lösung von Morphiumacetat wird mit etwas Eisenchlorid versetzt. Es entsteht eine tief grüne Färbung, die beim Erwärmen infolge der Bildung von Eisenacetat in blutrot übergeht. Freund.

Ueber den spectroskopischen Nachweis minimaler Blutmengen im Harn, sowie in andern Flüssigkeiten von C. H. Wolff (*Pharm. Centralhalle* VIII, 637—639). Ein bestimmtes Volumen des zu prüfenden Harns (30—60 ccm) wird in einem Reagensglase mit $^1/_{10}$ Volumen (3—6 ccm) 3 procentiger essigsaurer Zinklösung versetzt und darauf am besten im Wasserbade solange erwärmt, bis der anfänglich sehr feine Niederschlag zusammenballt und infolge dessen sich schon innerhalb 10—15 Minuten so rasch absetzt, dass der grösste Theil der überstehenden Flüssigkeit klar abgegossen werden kann. Der auf einem kleinen Filter gesammelte und ausgewaschene Niederschlag wird, nachdem der Trichter auf ein kleines Reagensglas von ca. 12 mm Weite und 10 cm Länge gesetzt ist, mit einigen Cubikcentimetern Salmiakgeist übergossen, in welchem sich der Niederschlag leicht auflöst. Das mehr oder weniger gefärbte, klare Filtrat wird durch Nachspülen mit etwas Wasser auf ein Volumen von 4—5 ccm gebracht und einige Cubikcentimeter Benzin darauf geschichtet, um den Sauerstoff der Luft abzuhalten. Alsdann fügt man 2 Tropfen einer weinsäurehaltigen, schwefelsauren Eisenoxydullösung hinzu (je 1 g Weinsäure und Eisenvitriol, 10 g Wasser), welche alsbald durch ihre reducirende Wirkung etwa vorhandenes Hämatin in reducirtes Hämatin umwandeln und so, mit einem kleinen Taschenspectroskop beobachtet, die kleinsten vorhanden gewesenen Blutmengen durch das Absorptionsspectrum des reducirten Hämatins zu erkennen gestattet. Freund.

Ueber eine neue Methode der Butteruntersuchung von Thomas Bruce Warren (*Chem. News* 56, 222—231). 10 g Butter werden in einem vorher tarirten und mit Asbest verstopften Filterrohr so lange mit Schwefelkohlenstoff behandelt, bis jede Spur von fettiger Materie entfernt ist. Das Filtrat wird vom Schwefelkohlenstoff befreit und die Fettsubstanz gewogen. Die Differenz zwischen diesem und dem ursprünglichen Gewicht ist auf Rechnung von Salz, Caseïn, Wasser, Farbstoff etc. zu setzen. Die fettige Masse wird alsdann wieder in ungefähr ihrem eigenen Volumen Schwefelkohlenstoff gelöst und dasselbe Volumen gelben Chlorschwefels, verdünnt mit Schwefelkohlenstoff, hinzugefügt. Man verjagt hierauf den Schwefelkohlenstoff durch Erwärmen; löst sich die zurückbleibende, dicke Masse in Schwefelkohlenstoff nicht mehr klar auf, so ist die Gegenwart irgend eines vegetabilischen Oeles, besonders solcher, wie sie zur Darstellung von Oleomargarin und Butterin Anwendung finden, nachgewiesen. Das Filterrohr wird sorgfältig getrocknet und gewogen; zum Gewicht des Rohres addirt man das vorher bestimmte Gewicht der Fettsubstanz und erfährt so die in der angewandten Buttermenge enthaltene Quantität Wasser. Zur Bestimmung der Salze und Farbstoffe wird das Filterrohr mit warmem Wasser ausgespült und dann zur Lösung des Caseïns mit verdünntem Ammoniak behandelt. Durch Zusatz von Salzsäure zur ammoniakalischen Lösung wird das Caseïn ausgefällt, abfiltrirt, getrocknet und gewogen. Freund.

Die Reichert-Meissl'sche Butterprüfungsmethode und die Wollny'sche Modification von F. Goldmann (*Chem.-Ztg.* XII, 183—184, 216—217, 283—284, 317—319). Der Verf. hat sich eingehend mit der Prüfung der von Wollny verbesserten Reichert-Meissl'schen Methode befasst und vor Allem die Frage zu entscheiden gesucht, ob die von Wollny erhaltenen Zahlen den wirklichen Gehalt an Butterfett repräsentiren, oder ob nicht diese Zahlen trotz ihrer Constanz nur einen Bruchtheil des eigentlichen Gehaltes an flüchtigen Säuren angeben. Der Verfasser zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass letzteres in der That der Fall sei und bringt folgende Norm der Methode in Vorschlag: 5 g des geschmolzenen, vom Bodensatz abgegossenen und klar filtrirten Butterfettes werden in einem Kolben von 300 ccm Rauminhalt, dessen Hals 12 ccm lang und 2 ccm weit ist, eingewogen. Dem durch Erwärmen flüssig gemachten Fette werden 10 ccm Alkohol von 96 Vol.-pCt. und diesem Gemisch 2 ccm einer 50procentigen, wässrigen Natronlauge, die unter Kohlensäureabschluss aufbewahrt wird, hinzugesetzt. Nachdem der auf einer Asbestplatte stehende Kolben 20 Minuten lang mit kleiner Flamme am Rückflusskühler erwärmt worden, bringt man den Kühler durch eine Wendung von 55° in eine schräge Lage und fängt in einem

graduirten Gläschen 6 ccm des Destillats auf. Hierauf wird die Flamme geschlossen und behufs vollständigen Austreibens des von der Seife festgehaltenen Alkohols dieser durch langsames Einleiten von Wasserdampf verjagt. Zu diesem Zwecke ist ein auf der Asbestplatte stehender Literkolben zu $^3/_4$ Theilen mit Wasser gefüllt, bei Beginn der Operation mittelst eines Müncke'schen Brenners erhitzt worden und $^1/_4$ Stunde lang im Kochen geblieben. Dieser Kolben ist mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen geschlossen, durch den zwei rechtwinklig gebogene Schenkel führen. Der eine dieser beiden, mit Gummirohr versehen und durch Quetschhahn verschliessbar, dient zur Ableitung überschüssigen Wasserdampfes; der andere überträgt den Dampf in den Verseifungskolben und ist mit einem bis fast zum Boden dieses Kolbens reichenden Schenkel (1 ccm davon entfernt) durch Gummischlauch, der einen Quetschhahn trägt, verbunden. Dieser das Fett enthaltende Kolben ist mit einem dreifach durchbohrten Stopfen geschlossen, durch welchen der eben erwähnte, bis zum Boden reichende Sckenkel, eine kurze mit Gummischlauch und Hahn versehene Glasröhre (Trichterröhre) zum Eingiessen der Schwefelsäure und ein dritter Schenkel führt, der in seinem über den Stopfen hervorragenden Theile 10 cm misst; dieser letztere ist durch Gummischlauch mit dem Kühler verbunden. — Das Einleiten von Wasserdampf in den die Seifenlösung enthaltenden Kolben wird durch Reguliren der Flamme mit der Vorsicht gehandhabt, dass der Druck von Anfang an ein nicht zu grosser sei und dem Dampfe Zeit gelassen werde, sich noch im Kolben zu condensiren. Nachdem sich etwas Flüssigkeit angesammelt, reicht der Schenkel bis auf das Niveau derselben. Es werden jetzt 50 ccm Destillat in einem kleinen Kölbchen aufgefangen und der letztere durch einen grösseren ersetzt, darauf das den Wasserdampf in den Verseifungskolben übertragende Rohr durch Hahn (Quetschhahn des Verbindungsschlauches) geschlossen, das Rohr für die Ableitung überschüssigen Dampfes geöffnet und die Seife durch Zufügen von 5 ccm verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Diese enthält im Liter 200 ccm concentrirte Schwefelsäure, so dass etwa 4—4.2 ccm derselben 2 ccm der angewendeten Natronlauge neutralisiren. Mittelst Pipette wird sie durch das mit Gummischlauch und Hahn versehene kurze Glasrohr eingeführt und die ausgeschiedenen, festen Säuren mit kleiner Flamme erwärmt, bis dieselben als durchsichtige Oelschicht auf der Flüssigkeit schwimmen. Ist dieser Zustand eingetreten, so wird das Wasserdampfzuleitungsrohr geöffnet und gleichzeitig das zweite Ableitungsrohr geschlossen. Das Destillat wird in einzelnen kleineren Fractionen oder in einer Fraction von 600 ccm aufgefangen und mit $^1/_{10}$ Normal-Baryumhydroxydlösung titrirt, wobei Phenolphtaleïn als Indicator dient. Die Titrage ist in einem Erlenmeyer-Kolben vorzunehmen. — Dem für 600 ccm benötigten Alkali ist eine noch zu bestimmende

Zahl hinzuzuzählen. Bei Gemischen mit Margarin findet eine fractionsweise Destillation so lange statt, bis 0.05 Barytlösung für 100 ccm Destillat benötigt werden. Letztere Zahl ist dem Gesammtverbrauch an Alkali nicht hinzuzuaddiren. Freund.

Ueber die Reichert-Meissl'sche Methode der Butteranalyse und ihre Anwendbarkeit für die Untersuchung von Butter und Butterersatzmitteln von Rudolf Wollny (*Analyst* XII, 203—210, 235—237; XIII, 8—12, 38—40). Nach den Versuchen des Verfassers werden die Resultate der nach der Reichert-Meissl'schen Methode ausgeführten Butteranalysen durch folgende Umstände beeinflusst: 1) durch die Absorption von Kohlensäure während der Verseifung; 2) durch die Bildung von Buttersäureäther während der Verseifung; 3) durch die Bildung von Aether bei der Destillation; 4) durch die Cohäsion der fetten Säuren und 5) durch die Form und Grösse des Gefässes, in welchem die Destillation vorgenommen wird, sowie durch die Dauer der Destillation. Zur Vermeidung dieser Fehlerquellen wird folgende Modification in Vorschlag gebracht: 5 g des klaren Butterfettes werden in eine 800 ccm-Flasche eingewogen, mit 2 ccm einer 50procentigen Sodalösung — die unter Kohlensäureabschluss aufbewahrt gewesen — sowie mit 10 ccm Alkohol von 96 pCt. versetzt und das Gemisch 15 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Die Flasche wird dann zur Entfernung des Alkohols mindestens eine halbe Stunde erwärmt; man fügt hierauf 100 ccm kochendes Wasser hinzu und erhitzt bis zur völligen Lösung der Seife. Nachdem durch Zusatz von 40 ccm Schwefelsäure (25 ccm Schwefelsäure in 1 L) die Fettsäuren in Freiheit gesetzt worden, bringt man einige Stücke Bimstein in den Kolben und verbindet diesen mittelst eines zweimal gebogenen Glasrohres, an dem sich eine kleine Kugel befindet, mit einem Kühler. Es wird zuerst gelinde erwärmt, bis die Fettsäuren geschmolzen sind, und dann stärker erhitzt, so dass in 30 Minuten 110 ccm überdestilliren. 100 ccm des filtrirten Destillates werden alsdann mit $^1/_{10}$ normaler Barytlösung unter Anwendung von Phenolphtaleïn titrirt. Freund.

Verwendung des Azotometers bei Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl von O. Schönherr (*Chem.-Ztg.* XII, 217). Als Zersetzungsgefässe werden Kölbchen aus Kaliglas mit rundem Boden, 20 cm langem und 2 cm weitem Halse benutzt. Dieselben fassen bis zu einer Marke am Halse genau 150 ccm. Von den gebräuchlichen Düngergemischen wendet man auf 3 g Substanz 15 ccm einer Schwefelsäure an, die durch Mischen von 2 Theilen gewöhnlicher mit 1 Theil rauchender Säure erhalten wird. Bei der Untersuchung von Blutmehl, Hornmehl u. s. w. verwendet man auf 2 g Substanz 20 ccm einer Schwefelsäure, die 100 g Phosphorsäureanhydrid im Liter enthält.

Das Erhitzen wird bis zur Farblosigkeit fortgesetzt, mit Kaliumpermanganat oxydirt, nach dem Erkalten verdünnt und annähernd neutralisirt. Man füllt das Kölbchen dann bis zur Marke und zersetzt 20 ccm im Azotometer wie üblich mit 50 ccm unterbromigsaurem Natron. Die Resultate sind sehr zufriedenstellend. Freund.

Ueber die Werthschätzung von Indigosorten, eine Untersuchung der verschiedenen, zur Bestimmung von Indigotin angewandten Methoden, zusammen mit gewissen neuen und modificirten Processen von Christopher Rawson (*Chem. News* 57, 7—8, 19—20, 29—30).

Neue Peptonreaction von E. Bauer (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1888, 11). Wenn man eine nach Schulze und Barbieri hergestellte Malzpeptonlösung der Biuretreaction unterwirft und mit Phosphorsäure bis zur neutralen Reaction versetzt, so entsteht ein kirschrother Niederschlag. Freund.

Kritik und Verbesserung der Goldenberg'schen Methode zur Analyse weinsäurehaltiger Materialien von N. v. Lorenz (*Chem.-Ztg.* XII, 215). Mit Bezug auf eine in der *Zeitschr. f. anal. Chem.* 1888, **27**, 8 veröffentlichte Abhandlung (vergl. *diese Berichte* XXI, Referat) erörtert der Verfasser nochmals diejenigen Punkte, welche für die commerciellen Kreise von besonderem Interesse sind. Freund.

Die Einwirkung von Schwefel und Schwefelchlorid auf Oele von Thomas Bruce Warren (*Chem. News* **57**, 26, 43). Der Verfasser beabsichtigt mit dieser Notiz eine Ergänzung zu dem Artikel »Leinöl« (*Watts Dictionary* III, 703) zu geben. Er macht darauf aufmerksam, dass Chlorschwefel ein sehr geeignetes Agens sei, um Verfälschungen animalischer Fette mit pflanzlichen nachzuweisen.

Freund.

Eine verbesserte Modification des Soxhlet'schen Apparates zur Extraction von Oel und Fett in Pflanzen und Nahrungsmitteln von John J. Barlow (*Chem. News* **57**, 56). Der Apparat ist ohne Zeichnung in Kurzem nicht zu erläutern; es muss deshalb auf das Original verwiesen werden. Freund.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 10. April 1888.

Organische Verbindungen (verschiedene). Th. Gladysz in Marseille, Frankreich. Neuerung an dem durch Patent 37352 geschützten Verfahren zur Darstellung von Calcium- bezw. Kaliumtartrat. (D. P. 42485 vom 8. Mai 1887. Zusatz zum Patent 37352 [1]) vom 20. Januar 1886, Kl. 12.) Nach Angabe des Hauptpatents wird der weinsäurehaltige Stoff (Weinhefe u. dergl.) behufs seiner späteren Behandlung mit schwefliger Säure fein pulverisirt; es genügt aber, denselben in Körner von 2—15 mm Durchmesser zu zerstossen. Staubförmiges Material wird mit Wasser in Briquetteform gebracht und wieder grob zerkleinert. Hierauf wird die Masse durch heisse Luft oder durch überhitzten Dampf bei 170—190° getrocknet und einer systematischen Auslaugung mittelst wässriger Schwefligsäurelösung unterworfen. Die aus der Auslaugebatterie kommende schwefligweinsaure Flüssigkeit wird nach Angabe des Hauptpatentes auf Kalium- bezw. Calciumtartrat verarbeitet.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung des Tetrahydroparaoxychinolins und von Thallin aus demselben. (D. P. 42871 vom 5. März 1887, Kl. 22. Zusatz zum Patent 30426 [2]) vom 18. Juni 1884.) Ebenso wie es im Haupt-Patent für das Parachinanisol angegeben ist, lagert auch das Paraoxychinolin beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure unter geeigneten Bedingungen vier Wasserstoffe an und geht in das bisher noch nicht bekannte Tetrahydroparaoxychinolin über. Letzteres lässt sich dann durch Anwendung der bekannten Methylirungsmethoden in seinen Methylester, das Thallin, umwandeln. Bei Ausführung des Verfahrens wird eine Reductionsmischung von 400 g Zinn und 800 g Salzsäure mit 100 g Paraoxychinolin während 12 Stunden auf 100 bis 105° C. erwärmt, mit viel Wasser verdünnt, worauf das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entfernt wird. Die Filtrate vom Schwefelzinn lassen nach erfolgter Concentration und genauer Neutralisation mit Natriumcarbonat das Tetra-

[1]) Diese Berichte XIX, 3, 862.

[2]) Diese Berichte XVIII, 3, 130; XVII, 3, 393.

hydroparaoxychinolin als weisses Pulver fallen, welches durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt wird. Dasselbe schmilzt bei 148° C. und löst sich gleich leicht in Säuren und Alkalien auf; seine Acetylverbindung bildet schöne weisse Nadeln und schmilzt bei 82° C. zur Ueberführung in seinen Methylester, das Thallin, wird das Tetrahydroparaoxychinolin in holzgeistiger Lösung mit der berechneten Menge Jodmethyl und Natronhydrat am Rückflusskühler erhitzt, worauf das entstandene Thallin durch Wasserzusatz abgeschieden und durch Krystallsation aus Alkohol oder Ligroïn gereinigt wird.

C. F. Böhringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von α-Pyridylacrylsäure und von α-Pyridylmilchsäure. (D. P. 42987 vom 22. Mai 1887, Kl. 22.) Aequivalente Mengen α-Picolin und Chloral geben in der Kälte ein krystallisirtes, weisses Additionsproduct, welches bei etwa zehnstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade in ein Condensationsproduct von der Formel $C_5H_4N.CH_2.CH(OH).CCl_3$ übergeht, welches sich als salzsaures Salz besonders leicht isoliren lässt und durch Digeriren mit starker alkoholischer Kalilauge bei Wassertemperatur in das Kaliumsalz der α-Pyridylacrylsäure, $C_5H_4N.CH=CH.COOH$ übergeht, aus welchem durch Salzsäure zunächst das salzsaure Salz und aus diesem mittelst Alkali die freie α-Pyridylacrylsäure abgeschieden wird. Wird dagegen das obige Condensationsproduct mit einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Kalium gekocht, so entsteht das Kaliumsalz der α-Pyridyl-α-milchsäure, $C_5H_4N.CH_2.CH(OH).COOH$; dasselbe wird in das schwerlösliche Kupfersalz übergeführt und aus diesem die freie Säure mittelst Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt.

E. Beckmann in Leipzig. Verfahren zur Ueberführung von Campher bezw. Menthon in Borneol bezw. Menthol. (D. P. 42458 vom 27. März 1887, Kl. 12.) Campher bezw. Menthon, oder letzteres enthaltendes Pfeffermünzöl werden in Aether oder einem andern gegen Natrium indifferenten Lösungsmittel wiederholt der Behandlung mit Natrium und darauf mit Wasser unterworfen. Beim Campher geht die Reaction nach folgender Gleichung vor sich:

$$\underset{\text{(Campher)}}{2\,C_{10}H_{16}O} + Na_2 = \underset{\text{(Camphernatrium)}}{C_{10}H_{15}NaO} + \underset{\text{(Borneolnatrium)}}{C_{10}H_{17}NaO}.$$

Durch Wasser werden die entstandenen Natriumverbindungen unter Bildung molecularer Mengen Campher und Borneol zersetzt:

$$C_{10}H_{15}NaO + C_{10}H_{17}NaO + 2H_2O = \underset{\text{(Campher)}}{C_{10}H_{16}O} + \underset{\text{(Borneol)}}{C_{10}H_{18}O} + 2NaOH.$$

Die so erhaltene Lösung von Campher und Borneol wird von neuem mit Natrium u. s. w. wie oben behandelt, bis aller Campher in Borneol übergeführt ist.

Fettindustrie. H. A. Flebbe in Bergedorf. Apparat zum Filtriren gebrauchter Schmiermaterialien. (D. P. 42306 vom 24. März 1887, Kl. 23.) Der Apparat besteht aus einem mit Dampf- oder Heisswassermantel umgebenen Cylinder, in welchem vier flache Filterbeutel über einander aufgehängt sind. Die letzteren werden in der Weise im Innerm des Cylinders durch Einklemmen mittelst zusammenziehbarer Ringe befestigt, dass zwei der durch Scharniere verbundenen Theile derselben nach innen eingezogen und beim Einklemmen gegen die Wandung des Cylinders gespreitzt werden, um auf diese Weise ein leichtes Auswechseln der Filterbeutel zu ermöglichen. Das durch die Erwärmung dünnflüssig gewordene Schmiermaterial durchdringt nacheinander sämmtliche vier Filter.

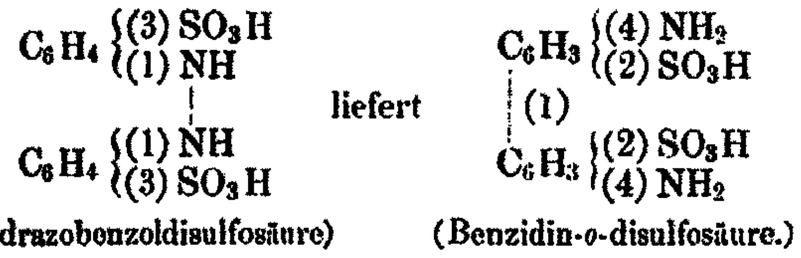
E. Cuvelier in Thomery, England. Verfahren zum Zerkleinern und Auspressen ölhaltiger Samen. (D. P. 42325 vom 13. März 1887, Kl. 23.) Der ölhaltige Samen, Mohn- oder Leinsamen oder Raps wird mittelst eines in der Minute 30 mal hin- und hergehenden einfachen Pressstempels durch Stahlplatten mit scharfkantigen conischen Löchern oder Schlitzen von etwa 4 mm Breite gepresst und dadurch zu Brei zermalmt. Dieser Brei wird behufs Trennung des Oeles von den Rückständen in einen schmalen Cylinder, welcher aus einer grossen Anzahl von Ringen mit radialen conischen Oeffnungen von 0.1 mm Breite gebildet ist, gedrückt. Die Rückstände verlassen den Cylinder am Ende desselben durch einen conischen Austrittsstutzen, welcher durch einen belasteten Deckel verschlossen ist, unter einem bestimmten Druck. Behufs vollständiger Zerkleinerung passirt der Samen vor Eintritt in die engen Oeffnungen erst zwei grössere von 8—9 mm Durchmesser und dann fünf kleinere von 4 mm Durchmesser; dieser Art der Zerkleinerung wird vor den bisherigen mittelst Kollergängen oder Quetschwalzen der Vorzug gegeben.

K. Mönkeberg in Hecklingen, Anhalt. Verfahren zur Reinigung von Putzbaumwolle und Putzlappen. (D. P. 42520 vom 20. März 1887, Kl. 23.) Die Putzbaumwolle oder die Putzlappen werden in warmen Räumen in Holzverschlägen fest auf einander gepackt und einige Zeit der Selbsterhitzung überlassen. Hierbei lösen die in den Putzlappen etc. enthaltenen Oele die theerartigen und verharzten Substanzen auf, so dass die Lösung mittelst Pressen aus den Lappen etc. entfernt werden kann. Hierauf werden dieselben schichtenweise mit Knochenkohle und Gerberlohe in ein Gefäss gepackt, durch welches zunächst ein Rohpetroleumdestillat und dann überhitzter

Wasserdampf so lange hindurch destillirt wird, bis sämmtliche Theer-, Oel- und Harzschmieren entfernt sind, worauf noch zur Entfernung der festen Verunreinigungen etc. eine Waschung der Lappen etc. erfolgt.

Schill & Seilacher in Stuttgart. Verfahren zur Oxydation von Thran und Fischfett. (D. P. 42308 vom 13. April 1887, Kl. 23. Zusatz zum Patent 39952[1]) vom 7. October 1886.) Die Oxydation kann auch dadurch bewirkt werden, dass durch das auf 90° C. erhitzte Fett oder eine Emulsion desselben mit 15 pCt. Wasser und 0.1 pCt. Soda ein fein vertheilter Luftstrom geleitet oder das Fett mit 1.5 pCt. einer 2—3procentigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd bei 30° C. innig gemischt wird, wobei sich das Fett unter schwacher Erwärmung bis zum talgartigen Brei verdickt.

Farbstoffe. Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus der Tetrazodiphenylorthodisulfosäure. (D. P. 43100 vom 19. October 1886, Kl. 22.) Durch Reduction der *m*-Nitrobenzolsulfosäure mit Zinkstaub in alkalischer Lösung erhält man die *m*-Hydrazobenzoldisulfosäure, welche durch Behandeln mit Salzsäure in eine Disulfosäure des Benzidins verwandelt wird.



(Hydrazobenzoldisulfosäure) (Benzidin-*o*-disulfosäure.)

Die so erhaltene Amidosäure lässt sich nun mit salpetriger Säure in eine Tetrazoverbindung überführen, welche sich mit Phenolen, Aminen oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren zu Azofarbstoffen combinirt. Lässt man von den letzteren Componenten nur 1 Molekül auf 1 Molekül der Tetrazoverbindung einwirken, so erhält man Zwischenproducte, welche mit 1 Molekül eines anderen Amins, Phenols oder deren Sulfosäuren oder Carbonsäuren gemischte Azofarbstoffe liefern.

Die so erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich dadurch von den isomeren aus der Benzidindisulfosäure von Griess erhaltenen aus, dass sie Wolle in saurem Bade in klaren Nüancen färben, im alkalischen Seifenbade von Baumwolle jedoch nicht aufgenommen werden.

Dagegen färben die Farbstoffe aus der Griess'schen Säure Wolle in saurem und Baumwolle in alkalischem Bade an. Sie besitzen aber keinen Werth, weil die Griess'sche Säure schwerer darstellbar ist und die daraus gewonnenen Farbstoffe technisch unbrauchbar sind.

[1]) Diese Berichte XX, 3, 610.

Der aus der Tetrazoverbindung mit β-Naphtol erhaltene Farbstoff ist gelbroth, mit α-Naphtolmonosulfosäure blauroth, mit Diphenylamin gelb, mit α-Naphtylamin rothbraun, mit dessen Sulfosäure gelbbraun, und derjenige mit 1 Molekül β-Naphtylamin und 1 Molekül β-Naphtylaminmonosulfosäure (Patent 22547[1]) braungelb.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen aus Benzidin bezw. Tolidin und α-Amidonaphtalin-δ-disulfosäure. (D. P. 43125 vom 29. Juli 1887. Zusatz zum Patent 28753[2]) vom 27. Februar 1884, Kl. 22.) Durch Combination von 1 Molekül Tetrazodiphenyl oder 1 Molekül Tetrazoditolyl mit 1 Molekül α-Amidonaphtalin-δ-disulfosäure (Patent No. 40571[3]) entstehen schwer lösliche Zwischenproducte, welche noch eine freie Diazogruppe enthalten und sich daher mit Aminen und Phenolen zu Azofarbstoffen combiniren lassen. Von diesen zeichnen sich besonders diejenigen, welche mit β-Naphtylamin entstehen, durch eine klare Nüance aus; beide färben Baumwolle bläulichroth.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffes aus Diamidostilben. (D. P. 43142 vom 22. März 1887. I. Zusatz zum Patent 39756[4]) vom 22. Mai 1886, Kl. 22.) Durch Einwirkung der Salze des Tetrazostilbens auf die nach dem Patent 40571[5]) dargestellte Naphtoldisulfosäure entsteht ein in Wasser leicht löslicher Farbstoff, welcher Baumwolle direct im Seifenbade dunkelblau färbt.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von blauen Azofarbstoffen aus Diamidostilben. (D. P. 43197 vom 20. April 1887. II. Zusatz zum Patent 39756[6]) vom 22. Mai 1886, Kl. 22.) Durch Combination von 1 Molekül Tetrazostilbenchlorid mit 1 Molekül der Naphtoldisulfosäure des Patentes No. 40571[7]), entsteht ein Zwischenproduct, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und daher befähigt ist, auf Naphtole und Naphtolsulfosäuren zu reagiren. Die mit α-Naphtol, β-Naphtol, α-Naphtolsulfosäure (aus Naphtionsäure), β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer'sche oder Bayer'sche Säure) und mit β-Naphtoldisulfosäure erhaltenen Producte färben Baumwolle im Seifenbade blau.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 1, 1517.
[2]) Diese Berichte XVII, 3, 453.
[3]) Diese Berichte XX, 3, 667.
[4]) u. [6]) Diese Berichte XX, 3, 489.
[5]) u. [7]) Diese Berichte XX, 3, 667.

Ewer & Pick in Berlin. Verfahren zur Darstellung einer Monosulfosäure des Acetnaphtalids und zur Ueberführung derselben in α-Naphtylaminsulfosäure. (D. P. 42874 vom 30. Juni 1887, Kl. 22.) Durch Behandeln des Acetyl-α-Naphtylamins mit rauchender Schwefelsäure (1 Theil Acet-α-naphtalid auf 3—4 Theile rauchender Schwefelsäure von ca. 20—25 pCt. Anhydridgehalt) bei gewöhnlicher oder Wasserbadtemperatur lässt sich dieser Körper in eine acetylirte Monosulfosäure überführen. Aus der so erhaltenen Säure kann man durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien leicht die Acetylgruppe entfernen und eine α-Naphtylaminsulfosäure erhalten. Die Säure krystallisirt aus Wasser in feinen weissen Nadeln, welche sich an der Luft wenig färben. Sie unterscheidet sich von den bisher beschriebener Monosulfosäuren des α-Naphtylamins, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

	Habitus der Säure	Löslichkeit in Wasser bei 15°	Benzyliden-Verbindung	Farbstoff aus der Diazoverbindung und β-Naphtol	Fluorescenz der Lösungen
Naphtionsäure . . .	Nadeln 1 aq.	4030—4504	gelbe Blättchen	Roccellin	rothblau
Säure v. Schmidt, Schaal u. Clève	Nadeln 1 aq.	?	?	?	grün
Säure von Witt . .	Flocken 0 aq.	940	Nadeln	blauer als Roccellin	gleich der Naphthionsäure, nur schwächer
Säure aus Acetnaphtalid	Nadeln 0 aq.	465	Nadeln	gelber als Roccellin	grünlich, kaum bemerkbar

Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Indulinen aus Azophenin oder Azoparatolin und Paraphenylendiamin. (D. P. 43088 vom 17. September 1887, Kl. 22.) Durch Einwirkung von Anilin oder dessen Homologen auf Azophenin oder Azoparatolin entstehen bekanntlich in Wasser unlösliche Induline[1]). Wird nun das Anilin durch *p*-Phenylendiamin ersetzt, so entstehen Farbstoffbasen, deren salzsaure Salze in Wasser leicht löslich sind und mit Tannin gebeizte Baumwolle sehr echt blau färben. Die Einwirkung des *p*-Phenylendiamins geschieht entweder bei 130—140° oder bei 180° und wird im ersteren Falle ein röthlich, im letzteren ein grünlichblau färbender Farbstoff erhalten.

[1]) Witt, diese Berichte XX, 1538.

Zur Darstellung des Indulins aus Azophenin werden 60 kg *p*-Phenylendiamin, 40 kg Azophenin und 8 kg Benzoësäure oder anstatt dieser 20 kg salzsaures *p*-Phenylendiamin ca. $^3/_4$ Stunden lang auf 180° erhitzt; alsdann wird die ganze dünnflüssige Schmelze abgelassen, mit 80 kg Salzsäure gelöst und die Lösung filtrirt. Durch Zusatz von Kochsalz fällt der Farbstoff aus, der in üblicher Weise gewonnen wird, während durch Eindampfen des Filtrates das überschüssige *p*-Phenylendiamin wieder gewonnen wird. Der in analoger Weise aus Azoparatolin entstehende Farbstoff färbt etwas rothstichiger blau. Werden die Mischungen, anstatt auf 180°, 3 Stunden lang auf 140—150° erhitzt, so entstehen, wie schon oben bemerkt, rothstichiger blau färbende wasserlösliche Induline.

Papier. H. Blackmann in New-York, V. St. A. Verfahren und Einrichtung zum Zerfasern und Reinigen aufgeschlossenen Papierstoffes. (D. P. 42640 vom 13. September 1887, Kl. 55.) Der durch Kochen von Holz und dergl. in üblicher Weise erhaltene Papierstoff wird behufs Zerlegung der Faserbündel durch eine Anzahl von Kanälen getrieben, in welchen feststehende oder bewegte Hindernisse angebracht sind, welche den Durchschnittsquerschnitt verengen. Diese Hindernisse bestehen entweder aus durchweg stillstehenden oder theils feststehenden, theils beweglichen oder auch aus durchweg bewegten gewellten Platten, welche in einer geeigneten Anzahl von hintereinander gelegenen abwechselnd oben und unten mit einander verbundenen Abtheilungen angeordnet sind. Nachdem diese Abtheilungen durchlaufen sind, gelangt der Papierstoff noch zwischen gegen einander bewegte Bürsten, welche die Aufschliessung der Faserbündel vervollständigen.

R. Smith in Sherbrook, Provinz Quebeck, Canada. Papierstoffbütte. (D. P. 42641 vom 13. September 1887, Kl. 55.) Um eine gründliche Durchmischung des Papierstoffes ohne Absonderung der schwereren von den leichteren Bestandtheilen zu bewirken, geht vom Boden der Zeugbütte eine Anzahl Röhren nach aussen um die Bütte herum und mündet in den obern Theil der letzteren wieder ein. In diesen Röhren sind Transportorgane z. B. Schnecken angebracht, welche den Stoff vom Boden der Bütte absaugen und ihn oben wieder einführen, so dass der Stoff in beständigem verticalem Laufe verbleibt.

Faserstoffe. Firma Rudolph & Kühne in Berlin. Reinigungsmaschine für carbonisirte Wolle. (D. P. 42510 vom 27. August 1887, Kl. 29.) Zur Entfernung der durch das Carbonisiren verkohlten Pflanzenfaser aus der Wolle passirt die letztere eine Reihe dachförmiger Horden, durch deren Stäbe die gebogenen Schlagarme von Rührwellen hindurchgreifen und die Wolle auf die nächste Horde

emporwerfen. Die Horden sind um Scharnire vertical verstellbar, wodurch die Schnelligkeit der Bewegung der Wolle regulirt wird. Vor dem Betreten der vorgenannten Einrichtung passirt die Wolle unmittelbar nach dem Verlassen des Carbonisirraumes noch heiss und trocken eine Reihe Quetschwalzen und einen Zupftambour.

Bleicherei. E. Hermite, E. J. Paterson und Ch. Fr. Cooper in London. Apparat zur Herstellung von Lösungen zum Bleichen durch Elektrolyse. (D.P. 42455 vom 9. März 1887, Kl. 8.) Der Apparat unterscheidet sich von den bisher bekannten (Hermite-schen)[1]) ähnlichen Apparaten hauptsächlich durch die Vorrichtungen zur Circulation der Lösung und zum Abschaben der Elektrodenplatten, sowie die Montirung der Platinbleche der positiven Elektrode. Die aus Stein-, Thon- oder Glasplatten zusammengefügte Elektrolysirkufe ist durch eine verticale Scheidewand in zwei Abtheilungen getheilt. In eine obere Oeffnung derselben ist das aus abwechselnden Zink- und Platinplatten gebildete Elektrodensystem, in eine untere Oeffnung dagegen eine sehr kurze Transportschnecke eingeschaltet, welche die Lösung in lebhaftem Kreislauf durch das Elektroden-Plattenbündel hindurchtreibt. Jede einzelne Zinkplatte wird beiderseits von einem Paar drehbarer flacher Schabemesser bestrichen, welche durch ein übergestreiftes Gummiband an die Zinkplatte gepresst, durch die seitlichen Leisten eines Rahmens vereinigt und mittelst gekröpfter Welle auf- und abbewegt werden, wodurch jede Ablagerung auf den Zinkplatten verhütet wird. Die Platinplatten oder -Bleche der positiven Elektrode sind durch Schlitze in dem Plattenhalter der negativen Elektrode, in welchem die Zinkplatten mittelst Nuten eingefügt sind, hindurchgeführt und in einem Metallblock durch Guss vereinigt, während die Zwischenräume im Plattenhalter und Metallblocke behufs Isolirung durch Isolirmasse ausgegossen sind. — Bei Benutzung des Apparates zum Bleichen von Papiermasse wird derselbe neben dem Holländer aufgestellt und durch Circulationsleitungen mit ihm verbunden. Die circulirende Chlorcalcium- oder Chlormagnesiumlauge kehrt dann fortwährend durch ein rotirendes Trommelsieb in die Elektrolysirkufe zurück, um von neuem elektrolysirt und dadurch an bleichend wirkenden chemischen Verbindungen angereichert zu werden und wieder zur Fortsetzung der Bleiche in den Holländer zurückzukehren.

Färberei und Zeugdruck. J. Hauff in Feuerbach bei Stuttgart. Verfahren zur Herstellung mehrbasischer rhodanwasserstoffsaurer Aluminiumsalze als Beizen. (D. P. 42682 vom 22. März 1887, Kl. 8.) Zur Darstellung von dreifach bis achtfach

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 202; XIX, 3, 472.

basischen Aluminiumrhodaniden, deren Existenzfähigkeit im Gegensatz zu weniger basischen Salzen, z. B. $Al_2(CNS)(OH)_4$ [1]), bisher nicht bekannt war, wird die berechnete Menge Thonerdehydrat in neutralem Rhodanaluminium bei langsam steigender Temperatur zur Lösung gebracht. Die vierfach basische Verbindung $Al_5(CNS)_3(OH)_{12}$ soll sich ohne jegliche Zersetzung zur Trockene eindampfen und unverändert wieder in Wasser auflösen lassen. Diese mehrfach basischen Aluminiumrhodanide oder Rhodanthonerden sollen ebenso wie die weniger basischen Salze als Beizen in der Färberei und beim Zeugdruck verwendet werden.

Berlin, den 24. April 1888.

Apparate. F. Hamm in Darmstadt. Entluftungs- und Ablaufvorrichtung an aus mehreren übereinanderliegenden Schichten bestehenden Filtern. (D. P. 42482 vom 1. Februar 1887, Kl. 12.) Bei aus mehreren einzelnen Schichten bestehenden Filtern kann beim Anlassen der Filter die im Apparat befindliche Luft nur langsam durch die Filterschichten entweichen und ebenso beim Ablassen des Filters nur langsam nachdringen. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, ist an dem Filter ein gemeinsames Entluftungs- bezw. Leerlaufrohr angebracht, mit welchem jede einzelne Filterschicht communicirt. Eine gemeinsame Verschluss- bezw. Absperrvorrichtung gestattet diese Communication beim Gebrauch des Filters aufzuheben und nur beim Anlassen des Filters zur Entweichung der Luft und beim Ablassen desselben zum Nachdringen der Luft wieder herzustellen.

C. G. Rammenhöller und E. Luhmann in Obermendig am Laacher See. Neuerung an einem continuirlich arbeitenden Entgasungsapparat für gashaltige Flüssigkeiten. (D. P. 42487 vom 19. Mai 1887, Kl. 12.) Dem Apparate liegt die bekannte Thatsache zu Grunde, dass das Absorptionsvermögen von Flüssigkeiten für Gase sich mit abnehmendem Drucke verringert. Aus einer Zulauf- und einer Ablaufrinne, von denen die letztere etwas niedriger liegt, steigt je ein Rohr sehr hoch nach dem gemeinschaftlichen Entgasungsgefäss, welches luftdicht verschlossen und mit einer Evacuirungsvorrichtung in Verbindung steht. In demselben ist ferner

---

[1]) Mitth. d. technolog. Gew.-Museums in Wien I, 17 ff.

eine spiralförmig gewundene Scheidewand zwischen der Mündung der beiden Rohre angebracht, so dass die Flüssigkeit von der einen Mündung bis zur andern einen möglichst langen Weg zurücklegen muss und der Einwirkung des Vacuums möglichst lange ausgesetzt bleibt. Der Apparat wirkt wie folgt: Wird in dem hochgelegenen Entgasungsgefäss ein Vacuum erzeugt, so steigt in den beiden Rohren die Flüssigkeit in die Höhe und gelangt in das Entgasungsgefäss. Sobald hier die angesaugten Flüssigkeitssäulen zusammentreffen, wirken die beiden Rohre, welche möglichst hoch zu machen sind, wie ein grosser Heber, der die Flüssigkeit von der Zulaufrinne in möglichst langem Wege durch das Vergasungsgefäss nach der Ablaufrinne schafft, und die Luftpumpe hat nur den Zweck, das im Vacuum des Vergasungsgefässes frei werdende Gas continuirlich fortzusaugen.

J. Pallaček in Frankfurt a./M. Hörbarer Siedepunktanzeiger. (D. P. 42779 vom 27. Mai 1887, Kl. 42.) Der Apparat besteht aus einem Wasserrohre, in welchem ein oben geschlossenes Luftrohr verschiebbar eingesteckt und auf welches ferner ein Aufsatzrohr angebracht ist, welches am oberen Ende ein Läutewerk trägt und mit einem zum Auf- und Niederschieben eines kleines Zeigers dienenden länglichen Einschnitt versehen ist, neben dem sich die Scala befindet. Die im Wasserrohre entwickelte Wärme dehnt gleichzeitig die im Luftrohre eingeschlossene Luft aus und hebt das ganze Luftrohr im Innern des Aufsatzrohres von Grad zu Grad in die Höhe, bis es an den an der Auslösestange des Läutewerks auf den gewünschten Temperaturgrad (Siedepunkt) an der Skala des Aufsatzrohres fest eingestellten Zeigerarm anstösst und das Läutewerk dadurch in Thätigkeit setzt.

A. Siegert und W. Dürr in München. Dasymeter mit Compensator. (D. P. 42639 vom 13. September 1887, Kl. 42.) Um die störenden Einflüsse des Temperatur- und Luftdruckwechsels auf die genaue Bestimmung der Dichte der in die Kugel der bisher bekannten Dasymeter eingeleiteten Gase zu beseitigen, wird an einer geeigneten Stelle des Waagebalkens ein Compensator angebracht. Derselbe besteht aus einer U-förmig gebogenen Glasröhre, die einerseits geschlossen, andrerseits offen und dessen unterer Theil mit einer Sperrflüssigkeit angefüllt ist, durch welche eine genau bestimmte Menge trockner Luft in dem geschlossenen Schenkel des U-Rohres eingeschlossen ist. Sobald die Temperatur oder der Barometerstand oder beide zugleich sich ändern, wird das Volumen dieser im U-Rohr eingeschlossenen Luft entsprechend geändert, hierdurch aber zugleich die Sperrflüssigkeit bezw. deren Schwerpunkt verschoben, so dass die oben genannten störenden Einflüsse ausgeglichen werden.

C. Sack in Berlin. Thermometer mit Füllung von Quecksilber und Silber. (D. P. 42629 vom 29. Juli 1887, Kl. 42.) Das Quecksilbergefäss dieses ärztlichen Thermometers ist mit einem $^1/_{10}$ procentigem Silberamalgam gefüllt, welches die Temperatur besser als reines Quecksilber leiten soll, in Folge dessen der Quecksilberfaden schneller als derjenige der bisher üblichen ärztlichen Thermometer steigt.

Fr. Schmidt & Haenisch in Berlin. Extractions-Apparat. (D. P. 42753 vom 10. Juli 1887, Kl. 12.) Der Apparat ist ähnlich dem Soxhlet'schen mit seitlichem Dampfrohr construirt; im Innern des Apparates ist mittelst eines Stopfens ein oben schräg abgeschnittenes Abtropfrohr verschiebbar angebracht, sodass die Extractionsflüssigkeit nicht direct in den untern Theil des Apparates fliessen kann, sich vielmehr in dem durch Stopfen abgeschlossenen oberen Theile bis zur Höhe der Schräge des Abtropfrohres ansammeln muss. Auf dem Stopfen ruht zunächst eine fein durchlochte Scheibe, dann eine Filzscheibe und hierauf die zu extrahirende Substanz. Ausserdem ist über das oben schräg abgeschnittene Abtropfrohr ein capillar anschliessendes oben geschlossenes Aufsteigrohr gestülpt, welches mit seinen kleinen am unteren Rande befindlichen Auskröpfungen auf dem mittleren Verschlussstopfen aufsteht, sodass die Flüssigkeit nach Durchdringung der Substanz in Folge der Capillarattraction in dem Raum zwischen Abtropfrohr und Steigrohr in die Höhe steigt und durch das Abtropfrohr in den an dem Apparat angeschlossenen Siedekolben gelangt. Durch diese Anordnung wird die ganze Substanz stets unter Flüssigkeit gehalten und die Extraction unter Verwendung einer geringen Flüssigkeitsmenge in kurzer Zeit ermöglicht.

Metalloïde. F. Kunther in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Wasserstoff unter gleichzeitiger Wiederbildung der benutzten Chlorwasserstoffsäure. (D. P. 42456 vom 20. März 1887, Kl. 12.) Die Darstellung des Wasserstoffs geschieht durch Einwirkung von Salzsäure auf Eisendrehspäne und Zersetzung des gebildeten Eisenchlorürs durch plötzliche starke Erhitzung in Chlorwasserstoffsäure, Wasserstoff und Eisenoxydoxydul ($3\,FeCl_2 + 4\,H_2O = Fe_3O_4 + 6\,HCl + H_2$), worauf die Chlorwasserstoffsäure in Mischung mit Wasser wieder zur Einwirkung auf neue Mengen Eisenspäne gelangt. Bei Ausführung des Verfahrens werden die Drehspäne in einem geschlossenen mit Abzugsrohr versehenen Behälter mit Salzsäure übergossen und die gebildete Eisenchlorürlösung durch ein am Boden angebrachtes Ueberlaufrohr beständig in einen zweiten aus Eisen, Kupfer oder gebrannter Masse bestehenden Behälter, welcher in seinem untern Theil durch eine Feuerungsanlage von aussen stark erhitzt wird, abgeleitet. Bei der Berührung der oben in den Zersetzer

eintretenden und in demselben herabrieselnden Flüssigkeit mit den stark erhitzten Gefässwandungen zerfällt die Eisenchlorürlösung im Sinne obiger Gleichung; das Eisenoxydoxydul sammelt sich auf dem Boden des Zersetzers an und rutscht allmählich bis an dessen tiefste Stelle, wo es durch ein Mannloch entfernt wird. Das Gemisch von Chlorwasserstoffgas und Wasserstoff gelangt in eine über dem Zersetzer angebrachte Wasserkühlvorrichtung, aus welcher die condensirte Chlorwasserstoffsäure in den Entwickler auf die Eisendrehspäne zurückgeleitet wird, während der Wasserstoff durch den Entwickler mit dem daselbst entwickelten Wasserstoff durch das oben erwähnte Abzugsrohr abgeleitet wird.

W. Majert in Berlin und G. Richter in Falkenberg bei Grünau i. d. Mark. Neuerung an dem Verfahren und dem Apparat zur Erzeugung von Wasserstoffgas auf trockenem Wege für militärische Zwecke. (D. P. 42488 vom 20. Juli 1887, Kl. 12. Zusatz zum Patent 39898[1]) vom 19. October 1886.) Zur Erzeugung von Wasserstoff nach dem im Hauptpatent beschriebenen Verfahren lassen sich auch Gemische von Zinkstaub mit abgebundenem (hydratisirtem) Cement, Bauxit, Thonerdehydrat, Alkalithonerdehydrat, Natronhydrat, Kalihydrat oder einem Gemisch von wasserhaltigem Kalkhydrat und Aetzkalk verwenden. Die zur Zersetzung des Gemisches dienenden geheizten Röhren besitzen im Gegensatz zu dem Zersetzungsapparat des Hauptpatentes jede für sich eine besondere Verschluss- und eine besondere Abzugsvorrichtung für das gebildete Wasserstoffgas. Sämmtliche Abzugsrohre entbinden das Gas nach einer gemeinschaftlichen mit Wasser gefüllten Vorlage, doch so, dass jedes einzelne Rohr durch Wasserabschluss unabhängig von dem anderen ist und während des Betriebes entleert und neu beschickt werden kann.

Metalle. Siemens & Halske in Berlin. Neuerung bei der elektrischen Gewinnung von Kupfer und Zink. (D. P. 42243 vom 14. September 1886, Kl. 40.) Die gepulverten, gerösteten oder geschmolzenen Schwefelerze werden mittelst Ferrisulfat ausgelaugt; dieses wird in den Bädern selbst erzeugt, indem der Lauf des aus Kupfer- bezw. Zinksulfat und Ferrosulfat bestehenden Elektrolyts so geführt wird, dass von demselben zunächst die Kathodenzellen, um Kupfer und Zink auszufällen, dann die durch nichtmetallische Diaphragmen von jenen geschiedenen, mit elektrolytisch unlöslichen Anoden (Kohle) versehenen Anodenräume durchströmt werden, um das Ferrosulfat in Ferrisulfat zu verwandeln. Nunmehr durchströmt

[1]) Diese Berichte XX, 3, 662.

der Elektrolyt die Auslaugebassins, wo das Ferrisulfat geschwefelte Erze auflöst und dabei wieder zu Ferrosulfat reducirt wird, um von Neuem den Kathodenräumen zugeführt zu werden.

G. Pietzka in Witkowitz, Mähren. Drehbarer Doppelflammofen. (D. P. 42575 vom 4. März 1887, Kl. 18. Zusatz zum Patent 40218 vom 11. Januar 1887.) Die Hebung des Herdes wird durch Dampfdruck u. s. w. bewirkt.

F. A. Herbertz in Köln a/Rh. Lufterhitzung an Schmelzöfen. (D. P. 42580 vom 12. August 1887, Kl. 18.) An Schmelzöfen, welche mit Dampfstrahl arbeiten, werden oben auf dem Schacht als Fortsetzung desselben oder oben um den Schacht herum an Stelle der bisherigen Chamotteausmauerung Kammern angebracht, welche als Lufterhitzer dienen. Dieselben stehen mit der Schmelzzone des Ofens durch innerhalb oder ausserhalb der Ausmauerung angebrachte Röhren oder Canäle in Verbindung, und die zu erhitzende Luft wird in diese Kammern eingepresst oder eingesaugt und aus denselben abgesaugt.

Fritz W. Lürmann in Osnabrück. Steinerner Winderhitzer. (D. P. 42579 vom 6. August 1887, Zusatz zum Patent 42051 [1]) vom 2. April 1887, Kl. 18.) Die Verbesserungen betreffen die Einrichtung der Gaseinführung und der Windabführung der Winderhitzer des Hauptpatentes.

R. Hiller in Hammergut Wittigsthal bei Johanngeorgenstadt. Fahrbarer Boden an Temperöfen. (D. P. 42327 vom 22. Mai 1887, Kl. 31.) An Temperöfen mit Seitenfeuerung insbesondere dem des Patentes 36124 ist der Boden fahrbar gemacht. Dieser Boden enthält die Fortsetzung der Feuerkanäle, aus welcher der Eintritt der Flamme in den Ofen durch senkrechte Rohre erfolgt. Zu jedem Temperofen gehören zwei fahrbare Böden, so dass in der Beschickung Zeit erspart wird.

J. B. Thompson in London und W. White in Churchfield, Cheshunt, Herts. Verfahren und Ofen zur Darstellung von Aluminium mittelst metallischen Natriums. (D. P. 42578 vom 26. Juli 1887, Kl. 40.) Um bei der Reduction des betreffenden Aluminiumsalzes z. B. Kryoliths mittelst Natriums unliebsame Explosionen zu vermeiden, werden beide vor dem Einbringen in den Reductionsofen in einem in ein Wasserbad von 100° C. eingesetzten Tiegel innig vermischt, was durch das Schmelzen des Natriums

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 115.

wesentlich befördert wird. Die Reduction dieses innigen Gemenges findet in einem Flammofen statt, dessen Sohle halbkugelig vertieft ist und dessen Beschickungsöffnung im Deckengewölbe liegt.

J. Clark in Birmingham, England. Verfahren zur Darstellung von Eisenaluminiumlegirungen. (D. P. 42601 vom 24. November 1886, Kl. 40.) Das im Patent 40205 [1]) beschriebene Verfahren zur Darstellung von Aluminiumlegirungen wird dahin abgeändert, dass anstatt Kupfer und dessen Legirungen Eisen und Stahl zur Darstellung der Aluminiumlegirungen dienen.

V. und E. Rouff in St. Etienne (Loire, Frankreich). Verfahren zur Darstellung von Chrom und Chromlegirungen. (D. P. 43213 vom 31. Juli 1887, Kl. 12.) Das Verfahren zur Darstellung von Chrom und seinen Verbindungen beruht auf der gleichzeitigen Anwendung von chromsauren Salzen der Alkalien oder Erdalkalien einerseits und der Kieselerde (Kieselsäure) andererseits. — Bei der Anwendung der Alkalichromate wird ein inniges Gemenge von einem dieser neutralen Chromate mit Kieselerde und Kohle zu lebhafter Rothglut erhitzt. Bei dieser Temperatur reagirt die Kieselsäure auf das neutrale Chromat; es bildet sich ein Alkalisilicat und freie Chromsäure. Letztere giebt ihren Sauerstoff an die Kohle ab, so dass metallisches Chrom und Kohlenoxyd entsteht. Das gewonnene Chrommetall ist schwammig und vorläufig noch mit Alkalisilicat getränkt, welches einen kleinen Ueberschuss an Kohle enthält; letzterer dient zur vollständigen Reduction. — Das in Wasser lösliche Silicat wird aus dem Chrommetall durch Waschung ausgeschieden. — Werden dem gedachten Gemenge von neutralem Chromat, Kieselsäure und Kohlenstoff: Eisen-, Kupfer-, Mangan- oder andere geeignete Erze hinzugesetzt, so erhält man die betreffenden Chromlegirungen ebenso Chromsilicium und Chromwolfram. Die neutralen Chromate können auch durch saure, die Kieselsäure durch saure Silicate oder Borate oder durch freie Borsäure ersetzt werden.

Bergbau. J. Jeziorsky in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Fundamentpfeilern und Schachtstössen in schwimmendem Gebirge. (D. P. 42513 vom 17. Februar 1887, Kl. 5.) Die Herstellung der Pfeiler und Schachtstösse erfolgt dadurch, dass man zuerst Luft unter Druck in die Bohrröhren einleitet, hierauf lösliche kieselsaure Alkalien und dann lösliche salz-, schwefel- und salpetersaure Salze der alkalischen Erden, der Erden und der schweren Metalle unter Druck in das Gebirge einpresst, wodurch dasselbe steinartig erstarrt.

---

[1]) Diese Berichte XX, 3, 662.

Alkalische Erden. R. Schneider in Dresden. Verfahren und Ofen zur Darstellung von Bariumhydroxyd aus Bariumcarbonat. (D. P. 42468 vom 27. Februar 1887, Kl. 75.) Das durch Reduction mittelst kohlenstoffhaltiger Körper aus Bariumcarbonat erschmolzene flüssige Bariumoxyd wird sogleich aus dem Schmelzraum in einen kühleren Raum abgezogen und einem Strom gewöhnlichen Dampfes ausgesetzt, um es vor der schädlichen Einwirkung der Kohlensäure während des Abkühlens zu schützen und es geeignet zu machen, sofort in Wasser zu Hydroxyd abgelöscht zu werden. Die Zuführung des Dampfstromes erfolgt auf einem Abziehherde, welcher sich an die Mitte des durch Generatorgase erhitzten Flammenschmelzofens anschliesst; ihm gegenüber liegt ein geneigter Vorwärmschacht, in welchem das in den Schmelzofen einzuführende Reductionsgemisch durch die abziehende Flamme des Schmelzofens vorgewärmt wird. Bei Verarbeitung von Baryt-Saturationsschlamm, welches neben Bariumcarbonat geringe Menge Sulfat enthält, sollen dem Reductionsgemisch Metalloxyde (Eisenstein oder dergl.) zugesetzt werden, um durch Bildung von Metallsulfiden die Gewinnung eines schwefelfreien Bariumhydroxydes zu sichern; oder der Schwefel soll durch Anwendung von Wassergas als Schwefelwasserstoff ausgeschieden werden.

Sprengstoffe. Deutsche Sprengstoff-Actiengesellschaft in Hamburg. Verfahren, Nitroglycerin zu gelatiniren. (D. P. 42452 vom 3. Februar 1887, Kl. 78.) Bei dem bisher für die Gelatinirung von Nitroglycerin angewendeten Verfahren ist eine Erwärmung auf verhältnissmässig hohe Temperaturen nothwendig. Um die Erwärmung gänzlich zu vermeiden und den Gelatinirungsprocess bei jeder Temperatur, bei welcher das Nitroglycerin noch flüssig bleibt, vornehmen zu können, löst man bis zu 10 pCt. Pikrinsäure in Nitroglycerin auf, mischt dann feingemahlene Nitrocellulose von der Collodiumwollenstufe in einem Quantum unter, welches der gewünschten Consistenz der Gelatine entspricht, und befördert den Process der Gelatinirung durch zeitweiliges Durcharbeiten. — Collodiumwolle ist bekanntlich in reinem Alkohol unlöslich; nur eine Mischung von Aether und Alkohol (Aetheralkohol) löst sie zu Collodium auf. Ausserdem giebt aber auch ein Zusatz von Campher dem Alkohol die Eigenschaft, die Collodiumwolle zu lösen. Aehnlich wirkt nun die Pikrinsäure; bei der Anwendung von Alkohol ermöglicht sie überhaupt die Löslichkeit der Collodiumwolle; wird aber Nitroglycerin als Lösungsmittel benutzt, das an und für sich unter bestimmten Bedingungen Collodiumwolle schon löst, so beschleunigt und erleichtert der Pikrinsäurezusatz die Lösung.

Zucker. V. C. A. M. Bondonneau in Paris und A. J. M. G. Forét in Châlons sur Saone, Frankreich. Apparat zur Gewinnung von Zucker aus stärkemehlhaltigen Pflanzenstoffen. (D. P. 42519 vom 4. März 1887, Kl. 89.) Der einer Diffusionsbatterie für Rübenschnitzel ähnliche Apparat besteht aus einer Reihe von Auslaugekufen mit Siebdoppelboden und Uebersteig-Calorisatoren zwischen denselben. Letztere bilden Cylinder mit einem cylindrisch-konischen Einsatz (Glocke) und einer Dampfschlange in der Glocke, welche die Flüssigkeit erhitzt und dadurch in dem angeschlossenen Heizrohre emportreibt. Durch die stärkemehlhaltigen Pflanzenstoffe, z. B. geschälten Mais, Reis, Roggen, Gerste, Hafer, in Streifen zerschnittene Kartoffeln oder Maniokwurzeln, welche sich in den Auslaugekufen befinden, circulirt sehr verdünnte Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure oder Salzsäure, welche die Stärke innerhalb der Pflanzenzellen in Glucose überführt und diese auslaugt, ohne die ursprüngliche Gestalt der Körner- oder Wurzelfrüchte zu verändern. Man kann mittelst dieses Apparates, ähnlich wie in der Zuckerfabrikation, eine vollständig systematische Extraction vornehmen. Das ausgelaugte Rohmaterial oder Fruchtmark soll beinahe noch sämmtliche stickstoffhaltige Stoffe enthalten. Der extrahirte saure Zuckersaft wird nach bekannten Methoden neutralisirt und auf Stärkezucker oder dergl. verarbeitet.

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

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Einige Versuche über die Absorption von Gasen durch grauen vulkanisirten Kautschuk von G. Hüfner (*Ann. Phys. Chem.*, N. F. XXXIV, 1). Grauer Kautschuk, aus welchem die Stopfen gefertigt sind, im Vacuum über Phosphorsäure getrocknet, nimmt keine merklichen Mengen von Stickstoff oder von Wasserstoff auf. Für Kohlensäure ergab sich eine mit der Temperatur wechselnde Absorption (Abs. Coëfficient bei $-2.2 = 1.0109$, bei $+13.9 = 0.6898$). Sauerstoff wird andauernd aufgenommen, wahrscheinlich in Folge eines Oxydationsprocesses. Ein Stopfen von 40.8 g absorbirte während sechs Monaten täglich im Durchschnitt 0.074 ccm. Horstmann.

Ueber die Bestimmung der specifischen Gewichte und Dampfspannungen einiger Gemische von schwefliger Säure und Kohlensäure von Ad. Blümcke (*Ann. Phys. Chem.*, N. F. XXXIV, 10). Die Beobachtungen des Verfassers haben actuelles Interesse wegen des Streites über den Nutzeffekt der Eismaschinen, welche mit der sogen. Flüssigkeit Pictet (Gemisch aus schwefliger Säure und Kohlensäure) betrieben werden (vergl. *Verhandlungen der physikalischen Gesellschaft zu Berlin* 1887, 97, 105, 112). Horstmann.

Anomale Dichten von geschmolzenem Wismuth von C. Lüdeking (*Ann. Phys. Chem.*, N. F. XXXIV, 21). Geschmolzenes Wismuth zeigt nach den Beobachtungen des Verfassers in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes (bei ca. 270°) ein Maximum der Dichte. Die in Betracht kommenden Volumänderungen sind jedoch weit kleiner als beim Wasser. Horstmann.

Ueber die Reibung von Flüssigkeiten von L. Grätz (*Ann. Phys. Chem.*, N. F. XXXIV, 25). Die Arbeit beschäftigt sich mit dem Einfluss der Temperatur auf die Zähigkeit homogener Flüssigkeiten. Neue Beobachtungen sind nicht darin enthalten. Horstmann.

Die Methode der hohen Interferenzen in ihrer Verwendbarkeit für Zwecke der quantitativen Spectralanalyse von H. Ebert (*Ann. Phys. Chem.*, N. F. XXXIV, 39). Es handelt sich um genaue spectrometrische Messungen über die Aenderung der mittleren Lage und der Breite der Spectrallinien, und über deren Beziehung zu den Vorgängen in der leuchtenden Flamme. Horstmann.

Ueber den Einfluss des Drucks auf den Brechungsexponenten des Wassers für Natriumlicht von L. Zehnder (*Ann. Phys. Chem.*, N. F. XXXIV, 91). Die Messungen des Verfassers bestätigen, dass bei der Compression des Wassers die Grösse (n—l) d besser constant bleibt als die andern in Vorschlag gebrachten »Refractionsconstanten« (vergl. Quincke, *diese Berichte* XVI, Ref. 1668). Horstmann.

Wechselströme und Elektrolyte von S. Sheldon (*Ann. Phys. Chem.*, N. F. XXXIV, 122). Die Arbeit bezweckte gegenüber den Einwürfen von Bouty und Foussereau endgültig festzustellen, dass durch die bequeme Methode der Wechselströme das Leitungsvermögen der Elektrolyte, selbst in verdünnter Lösung, bei richtiger Handhabung ebenso genau bestimmt werden kann als mit constanten Strömen. Horstmann.

Das chemische Gleichgewicht in verdünnten Lösungen von M. Planck (*Ann. Phys. Chem.*, N. F. XXXIV, 139). Die aus thermodynamischen Grundsätzen entwickelte Ansicht, dass in verdünnten Lösungen die Moleküle der gelösten Stoffe theilweise oder vollständig verändert gedacht werden müssen, sucht der Verfasser, durch die Uebereinstimmung mit Arrhenius (*diese Berichte* XXI, Ref. 45) ermuthigt, in ihren weiteren Consequenzen zu verfolgen. Die früher aufgestellte allgemeine Gleichung des thermodynamischen Gleichgewichtes (*diese Berichte* XX, Ref. 767) muss auch für den jetzigen Fall gültig bleiben, wenn darin die wirkliche Anzahl der Moleküle, welche dem veränderten Zustande der gelösten Stoffe entspricht, eingesetzt wird. Die wirkliche Molekülzahl, resp. deren Verhältniss zu der entsprechenden Anzahl normaler Moleküle, kann daher aus jener Gleichung berechnet werden, wenn man dieselbe auf die Gefrierpunktserniedrigung oder die Spannkraftsverminderung der betreffenden Lösungen anwendet. Aber nur über die Anzahl der Moleküle, nicht über die Natur der stattgehabten Veränderung giebt die Gleichung Aufschluss. Insbesondere kann sie nichts darüber lehren, ob die gelösten Stoffe in der Lösung Hydrate oder ähnliche Verbindungen mit dem Lösungsmittel bilden oder nicht. Denn die Anzahl der gelösten Moleküle wird durch die Hydratbildung allein nicht geändert. Auch ändert sich dadurch die Concentration nicht in merklicher Weise, da ja nur von verdünnten Lösungen die Rede ist. Daher erscheinen alle Versuche, die Abweichungen von den einfachen

Gesetzen der molecularen Erniedrigung des Gefrierpunktes oder der Dampfspannung mit Hydratbildung in Zusammenhang zu bringen, principiell aussichtslos (es sei denn, dass die Hydratbildung mit andern Vorgängen in Zusammenhang stände, welche selbst eine Aenderung der Molekülzahl bewirken).

Verfasser geht nun näher auf den Fall ein, dass die Moleküle eines gelösten Salzes in zwei Theile (die Ionen) gespalten werden, und berechnet die Abhängigkeit des Zersetzungsgrades von der Verdünnung. Er findet dabei, wie schon vor ihm Ostwald (*diese Berichte* XXI, 130), befriedigende Uebereinstimmung mit den Resultaten, welche man nach Arrhenius aus dem elektrischen Leitungsvermögen ableiten kann. Dagegen zeigt die Vergleichung mit den Beobachtungen von Tammann über die Dampfspannung der Salzlösungen (*diese Berichte* XX, Ref. 768) eine unerklärliche Abweichung von der Theorie. Nach jenen Beobachtungen scheint die Zersetzung mit wachsender Verdünnung abzunehmen, während nach der Theorie nur eine Zunahme möglich ist.

Ferner sucht der Verfasser seine allgemeinen Gleichungen so umzugestalten, dass dieselben, anstatt der wirklichen Anzahl veränderter Moleküle, die entsprechende Anzahl normaler Moleküle enthalten, welche nach dem Procentgehalt der Lösung berechnet werden kann. Wie weit dies gelingt, mag im Originale nachgesehen werden. Hier sei aber noch bemerkt, dass auch die Frage erörtert wird, welchen Einfluss die Moleculargrösse des Lösungsmittels auf die Gestalt der Gleichgewichtsgleichungen haben kann. Es zeigt sich, dass die Gleichungen in keinem Falle eine wesentliche Aenderung erfahren, wenn man annimmt, dass die Moleküle des Wassers z. B. im flüssigen Zustande grösser seien als im Wasserdampf. Die Gleichungen können desshalb aber auch keinen Aufschluss über die Moleculargrösse der Lösungsmittel geben. (Aus der Gleichung für die Gefrierpunktserniedrigung: $E = \text{const.}\ n/n_0$ lässt sich dieser Umstand erst erkennen, wenn man die Bedeutung der Constanten beachtet. Diese Constante enthält als Faktor im Nenner die Schmelzwärme des Lösungsmittels, bezogen auf das angenommene Moleculargewicht desselben (vergl. Planck, *diese Berichte* XXI, Ref. 43). Wenn man also etwa das Moleculargewicht doppelt so gross annehmen wollte, so würde allerdings die Anzahl der Molecüle des Lösungsmittels n_0 auf die Hälfte reducirt, aber gleichzeitig würde sich der Werth der Constanten verdoppeln, und daher bleibt die numerische Beziehung zwischen der Anzahl der gelösten Molecüle n und der Gefrierpunktserniedrigung E unberührt. Diesen Umstand hat E. Wiedemann bei seinen Einwürfen gegen die Ansicht von Arrhenius, und ebenso Ostwald bei seiner Entgegnung übersehen. (Vergl. das weiter unten folgende Referat).

Horstmann.

Ueber den Magnetismus organischer Verbindungen von S. Henrichsen (*Ann. Phys. Chem.*, N. F. XXXIV, 180). Verfasser hat die magnetischen Eigenschaften einer grösseren Anzahl organischer Verbindungen untersucht, nach einer Methode, die im Wesentlichen mit derjenigen von G. Wiedemann übereinstimmt, vermittelst einer Torsionswaage und eines Elektromagneten. Ueber einen Theil der Untersuchung ist bereits früher berichtet worden (vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 275). Alle bis jetzt untersuchten organischen Verbindungen erwiesen sich als diamagnetisch. Der »Molecularmagnetismus« hängt von der Zusammensetzung der Moleküle und von der Bindungsweise der Atome ab. Die doppelte Bindung scheint denselben zu vermindern. Bei gleicher Bindung kann unter gewissen beschränkenden Voraussetzungen jedem Elemente ein constanter »Atommagnetismus« beigelegt werden, so, dass der Molecularmagnetismus einer Verbindung als Summe der Atommagnetismen seiner Elemente erscheint. Indessen weist der Verfasser selbst wiederholt darauf hin, dass die aufgestellten Regelmässigkeiten noch durch weitere Beobachtungen bestätigt werden müssen. Horstmann.

Experimentelle Beiträge zur Kenntnisse der Vorgänge bei der Wasser- und Heizgasbereitung von J. Lang (*Zeitschr. physik. Chemie* II, 161). Fortsetzung der Arbeit von Naumann und Pistor (*diese Berichte* XVIII, 1648, 2724 und 2794). Von den Resultaten sei Folgendes hervorgehoben: Die Wechselwirkung zwischen Methan und Wasserdampf geschieht wahrscheinlich nach der Gleichung $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$. Auf Kohlendioxyd wirkt Methan erst oberhalb der Zersetzungstemperatur des letzteren ein. — Graphitartige Kohle wird von Kohlendioxyd und von Wasserdampf bei ungefähr denselben Temperaturen angegriffen wie Holzkohle, nur viel langsamer. — Kohle wird durch Sauerstoff und durch Wasserdampf direct zu Kohlendioxyd verbrannt; Kohlenoxyd entsteht nur durch Reduction des letzteren. — Die Reduction von Kohlendioxyd und von Wasserdampf durch Kohle, wie auch die Wechselwirkung zwischen Kohlenoxyd und Wasserdampf sind unvollständige Reactionen. Horstmann.

Ueber Siedepunkt und Moleculargrösse des Zinnchlorürs und über gleichzeitige Dampfdichte- und Temperaturbestimmungen von H. Biltz und V. Meyer (*Zeitsch. physik. Chem.* II, 184). Die Resultate dieser Arbeit sind von den Verfassern selbst in *diesen Berichten* XXI, 22 bereits mitgetheilt. Horstmann.

Ueber den Einfluss der Neutralsalze bei chemischen Reactionen von J. Spohr (*Zeitschr. physik. Chem.* II, 194). Nach einem Resumé der Ergebnisse seiner früheren Untersuchungen (*diese Berichte* XVIII, R. 589, XIX, R. 279) über den Einfluss der Kaliumsalze auf die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers durch Säuren theilt

der Verfasser weitere Versuche mit, bei welchen die Neutralsalze anderer Metalle dem Inversionsgemisch zugesetzt wurden. Es zeigte sich, dass innerhalb derselben Reihe des periodischen Systems die Beeinflussung mit steigendem Moleculargewichte abnimmt. Ausserdem wurde durchgehends die früher aufgestellte Regel bestätigt gefunden, dass »dieselbe Menge Neutralsalz bei stärkerer Säure auch annähernd die soviel fache Wirkung als bei schwächerer Säure erzeugt, wieviel mal die Inversionsconstante der stärkeren Säure die der schwächeren überwiegt«. — Ferner wurden Beobachtungen angestellt über die Verseifungsgeschwindigkeit des Aethylacetats bei Gegenwart von Neutralsalzen; auch dieser Vorgang erscheint stark beeinflusst (verzögert). — Zum Schlusse sucht der Verfasser die beobachteten Erscheinungen theoretisch zu klären. Horstmann.

Ueber die Molecularrefraction einiger gebromter Aethane und Aethylene und über den gegenwärtigen Stand der Landolt-Brühl'schen Theorie von R. Weegmann (*Zeitschr. physik. Chem.* II, 218). Nach einer historischen Einleitung wird das vom Verfasser gesammelte Beobachtungsmaterial mitgetheilt, welches sich auf folgende Verbindungen bezieht: Aethylenchlorid, Aethylidenchlorid, Aethylenbromid, Aethylidenbromid, Acetylentetrabromid, Acetylidentetrabromid, Acetylendibromid, Tribromäthylen, Vinyltribromid, Aethylbromid, Anilin und Benzol. Für alle diese Verbindungen wurden Dichte und Brechungsexponenten für mehrere Temperaturen gemessen, so dass die Abhängigkeit beider Eigenschaften von der Temperatur durch Interpolationsformeln dargestellt werden konnte. Die Brechungsexponenten sind für Natrium- und Kaliumlicht und für die drei Linien des Wasserstoffs bestimmt. Sie werden zunächst benutzt, um die Dispersionsverhältnisse zu besprechen. Dabei bemerkt der Verfasser, dass die Constante B der Cauchy'schen Formeln durch die Dichte dividirt werden muss, wenn sie ein vergleichbares Maass für die Grösse der Dispersion abgeben soll. — Der Schluss der Abhandlung steht noch aus. Horstmann.

Ueber die Hypothese der Dissociation der Salze in sehr verdünnten Lösungen von Eilhard Wiedemann (*Zeitschr. physik. Chem.* II, 241). **Bemerkungen zu dem vorstehenden Aufsatz** von W. Ostwald (*ebendas.* 243). Wiedemann wendet sich gegen die Ansicht von Arrhenius, dass die in wässriger Lösung elektrolytisch leitenden Salze in ihre Jonen dissociirt seien. Er bemerkt u. A., dass die abnormen Gefrierpunktserniedrigungen der Salzlösungen (vergl Planck, *diese Berichte* XXI, Ref. 43) einfacher durch die Annahme erklärt werden könnten, es seien in dem Wasser in der Nähe des Gefrierpunktes mehrere liquidogene Molecüle zu solidogenen Eismolekülen zusammengetreten. (Vergl. oben bei Planck.) Ostwald vertheidigt die Hypothese von Arrhenius und betont namentlich

dem erwähnten Einwand gegenüber, dass die Annahme polymerer Wassermoleküle weitere schwer haltbare Hypothesen über den Molecularzustand der gelösten Stoffe nach sich ziehen müssten, in Fällen, wo die eine Hypothese von Arrhenius ausreicht. Horstmann.

Ueber die Benutzbarkeit der Molekularrefraction für Constitutionsbestimmungen innerhalb der Terpengruppe von Otto Wallach (*Ann.* 245, 191). Der Verfasser bestreitet gegenüber Brühl (*diese Berichte* XXI, 145), dass es möglich gewesen wäre, aus dem Lichtbrechungsvermögen allein Aufschluss über die Constitution der Terpene zu gewinnen. Zwar haben ihm seine Beobachtungen an einigen rein dargestellten Terpenen (Cineol, Terpineol, Dipenten und Sylvestren), die Brühl'sche Regel noch besser bestätigt als die älteren Beobachtungen. Aber das ganze ältere Beobachtungsmaterial, auf welches Brühl sich stützte, sei mit unreinen Substanzen oder mit Gemischen ausgeführt, über deren Bestandtheile die physikalische Methode nichts sicheres lehren könne. Brühl's Arbeit ergebe daher auch über die Klassification und die Constitution der Terpene Nichts, was nicht schon vorher von dem Verfasser und Anderen auf chemischem Wege erschlossen worden sei. Als neu wird nur die Ansicht zugegeben, dass das Camphen nach dem angenommenen Brechungsvermögen keine Doppelbindung enthalte. Das chemische Verhalten des Camphens findet aber der Verfasser damit nicht in Uebereinstimmung, und eine vorläufige Bestimmung mit reinem Material ergab ihm einen Werth der Molecularrefraction, welcher vermuthlich dennoch eine Aethylenbindung anzeigt. Horstmann.

Neues Luftthermometer von L. Cailletet (*Compt. rend.* 106, 1055). An einem Luftthermometer mit constantem Volum wird über dem Quecksilber in dem Manometer ein luftleerer Raum angebracht, wodurch eine Correction wegen Veränderlichkeit des äusseren Luftdrucks wegfällt. Eine Zeichnung erläutert die Einrichtung eines in Gebrauch befindlichen Instrumentes. Horstmann.

Bildungswärme des Anilins von P. Petit (*Compt. rend.* 106, 1087). Durch Verbrennen mit comprimirtem Sauerstoff in der calorimetrischen Bombe ergab sich die Verbrennungswärme des Anilins = 817.8 Cal. für ein Mol. Gew. bei constantem Volum. Ferner wurde die Reduction des Nitrobenzols zu Anilin durch Chromchlorür in Gegenwart von Chlorwasserstoff calorimetrisch untersucht. Die Reaction verläuft bei gewöhnlicher Temperatur glatt und vollständig, ohne Nebenproducte. Aus dem Resultat ergab sich durch Combination mit bekannten Daten die Bildungswärme des Anilins = 12.4 Cal., während aus der angegebenen Verbrennungswärme 13.0 Cal. folgen würde (Kohlenstoff als Diamant). Horstmann.

Thermochemie der Diazoverbindungen von Leo Vignon (*Compt. rend.* 106, 1162). Die Umwandlung von Anilin in Diazobenzol durch Natriumnitrit in verdünnter salzsaurer Lösung entwickelt nach den Messungen des Verfassers 31.4 Cal. für ein Mol. Gew. Orthotoluidin giebt unter den gleichen Umständen 33.6 Cal. und Paratoluidin 33.1 Cal. Die grosse Wärmemenge wird durch die Bildung von Wasser und von Chlornatrium bedingt. Die Bildungswärme der unbeständigen Diazoverbindungen selbst ist negativ. Horstmann.

Verbrennungswärme von Steinkohlen aus dem Norden Frankreichs von Scheurer-Kestner (*Compt. rend.* 106, 1092 und 1160). Verschiedene Sorten Steinkohlen von bekannter Zusammensetzung wurden mit reinem Sauerstoff verbrannt. Die Verbrennungswärme erscheint nicht nach einfacher Regel von der Zusammensetzung abhängig. Horstmann.

Ueber Schwefelwasserstoffhydrat von Forcrand & Villard (*Compt. rend.* 106, 849—851). Verfasser haben die Spannung des Schwefelwasserstoffhydrates von neuem (vergl. *diese Berichte* XV, 1883) bestimmt und folgende Zahlen gefunden:

0°	731 mm	1.2°	830 mm	3.9°	1097 mm
0.1°	743 »	1.75°	877 »	4.5°	1163 »
0.6°	780 »	2.1°	907 »	4.9°	1223 »
0.8°	805 »	2.8°	982 »	5.2°	1250 »
0.85°	808 »	3.4°	1048 »		
1°	820 »	3.8°	1083 »		

Bei 0.35° beträgt die Spannung 1 Atm. Gabriel.

Ueber eine neue Sauerstoffsäure des Schwefels von A. Villiers (*Compt. rend.* 106, 851—853). Wenn man Natriumhyposulfit mit einer zur Auflösung unzureichenden Menge Wasser übergiesst, das Ganze mit Eiswasser kühlt und Schwefligsäure einleitet, so entsteht eine gelbe Lösung. Verdunstet man letztere über Schwefelsäure im Vacuum bei einer 0° nicht überschreitenden Temperatur, so bleibt nur Hyposulfit zurück; lässt man sie aber 2—3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, leitet alsdann (und noch einmal nach 1—2 Tagen) Schwefligsäure ein, so scheiden sich im Vacuum farblose, glänzende verfilzte Prismen von der Zusammensetzung $Na_2S_4O_8$ ab. Werden letztere aus Wasser umkrystallisirt, so erhält man ein Hydrat $Na_2S_4O_8 + 2H_2O$ (Krystallwarzen) und später Natriumtrithionat $Na_2S_3O_6 + 3H_2O$ in zarten Krystallen. Verfasser betrachtet die neue Säure $H_2S_4O_8$ als ein Derivat der Ueberschwefelsäure $S_2O_7H_2O + S_2$ (Disulfoüberschwefelsäure). Gabriel.

Einwirkung gewisser Oxyde auf gelöstes Zink und Manganchlorid von G. André (*Compt. rend.* 106, 854—856). Im Anschluss an früher (*diese Berichte* XX, Ref. 161) mitgetheilte Versuche hat Verfasser folgendes beobachtet. Aus einer Auflösung von Quecksilberoxyd in heisser Chlorzinklösung scheidet sich beim Erkalten eine weisse Fällung von $2ZnCl_2 . 3ZnO . 11H_2O$ aus, welche nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen die Zusammensetzung $ZnCl_2 . 4ZnO . 6H_2O$ zeigt. Aus einer Auflösung von Bleiglätte in heisser Zinkchloridlösung erhält man Krystalle, welche wechselnde Zusammensetzung besitzen und meist aus einer Verbindung von $ZnCl_2 . 3ZnO$ mit $ZnCl_2 . PbO$ zu bestehen scheinen. Lässt man Kupferoxyd auf Chlorzinklösung wirken, so entsteht ein grünes Pulver von $Cl_4Zn_3Cu_5 . (H_2O)_6$, während aus Manganchloridlösung eine apfelgrüne Fällung $MnCl_2 . 3CuO . 3H_2O$ erhalten wird. Nach dem Kochen von Bleiglätte mit Manganchlorid schied sich nur unverändertes Chlorid aus. Doppelsalze aus einem Metalloxydammoniak und dem Chlorid eines zweiten Metalles waren nicht erhältlich.

Gabriel.

Spektrum der ultravioletten Banden der wasserstoff- und kohlenstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen von H. Deslandres (*Compt. rend.* 106, 842—846). Siehe Zeichnung im Original.

Gabriel.

Ein Kaliumnatriumcarbonat haben L. Hugounenq & J. Morel (*Compt. rend.* 106, 1158—1160) erhalten, als sie eine Lösung bei 12 bis 15° verdunsten liessen, welche Kalium- und Natriumcarbonat neben viel Jodkalium und etwas Natriumchlorid und -phosphat enthielt. Die gewonnenen Krystalle $KNaCO_3 + 6H_2O$ sind klinorhombisch, beginnen bei 40° zu schmelzen, lassen sich nicht ohne Zersetzung umkrystalisiren und sind wahrscheinlich ein Gemisch isomorpher Salze.

Gabriel.

Ueber Mangantrioxyd von T. H. Thorpe & F. J. Hambly (*Chem. Soc.* 1888, 175—182). Nach Franke wird Manganheptoxyd in Mangandioxyd und Mangantrioxyd zersetzt und in ein blaues Gas, welches einige Reactionen des Ozons besitzt, aber in Schwefelsäure löslich ist und bei 150° Zersetzung erfährt. Dieses Gas soll aus Mangantetroxyd bestehen (*diese Berichte* XX, 537 Ref. u. 684 Ref.), doch hat Franke keine Analyse desselben auszuführen vermocht. Die Verfasser konnten bei der Wiederholung von Franke's Versuchen keine Spur eines blauen Gases beobachten und keinen Beweis für die Existenz eines Mangantetroxydes auffinden, sie erhielten nur Mangantrioxyd. Sie liessen die Lösung des Permanganates in concentrirter Schwefelsäure aus einem Scheidetrichter auf trockenes Natriumcarbonat tropfen. Jeder Tropfen erzeugt einen röthlichen Nebel, welcher durch einen Kohlensäurestrom weggeführt wird. Um das Oxyd aufzufangen, liess man die Gase durch kleine, mit Glasbrocken gefüllte, und in eine

Kältemischung eingetauchte U-Röhren streichen. Die Kältemischung erwies sich nöthig, um die Zersetzung des condensirten Productes zu Mangandioxyd und Sauerstoff aufzuhalten. Das Verhalten des blassrothen Dampfes legte die Vermuthung nahe, dass er durch einen festen Körper in feinster Vertheilung gebildet werde, der wie Salmiaknebel in der Luft schwimmt und mit einem grossen Volumen Kohlensäure gemengt fast unabsorbirt durch Wasser hindurchgeht. Die U-Röhre mit den Glasbrocken war mit einer anderen, verdünnte Schwefelsäure enthaltenden verbunden; diese sowie die Flasche mit Natriumcarbonat wurde durch Eiswasser gekühlt. Das fein vertheilte Oxyd lagert sich auf den Glasstücken als amorphe röthliche zerfliessliche Masse ab; auf dem Boden der U-Röhre, wo es etwas reichlicher abgelagert wird, erscheint die Farbe im reflectirten Lichte fast schwarz. Es wurden auch von den bestgeleiteten Operationen stets nur ganz geringe Mengen des Oxydes gewonnen, deren Analyse nur durch Chatard's Methode gelang. Der auf dem Glase abgelagerte Antheil wurde in Wasser gelöst, durch Glaswolle filtrirt und mit Ammoniumoxalat titrirt; darnach wurde das reducirte Mangansalz mit Salpetersäure und Bleihyperoxyd in Uebermangansäure übergeführt und diese wiederum mit Oxalat titrirt. In entsprechender Weise wurde der in verdünnter Schwefelsäure aufgefangene Theil des Oxydes bestimmt. Das Atomverhältniss zwischen Mangan und Sauerstoff wurde wie 1 : 3 gefunden. Die Bildung des Trioxyds aus der grünen Lösung des Permanganates in concentrirter Schwefelsäure vollzieht sich nach der Gleichung: $(MnO_3)_2SO_4 + Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + 2MnO_3 + CO_2 + O$. Durch Wasser erfährt das Trioxyd folgende Zersetzung: $3MnO_3 + H_2O = 2HMnO_4 + MnO_2$. Auch diese Gleichung wurde quantitativ geprüft und bestätigt. — Es liegt kein Beweis vor, dass bei der Einwirkung von Vitriolöl auf reines Kaliumpermanganat Ozon frei werde.

Schertel.

Einfluss der Röstung auf einige Oxyde und Salze des Mangans von Alex. Gorgeu (*Compt. rend.* 106, 743—746). Vorliegende Abhandlung, selber ein Resumé, verträgt keine Kürzung; nur soviel sei hervorgehoben, dass bei Röstung der genannten Manganverbindungen die 4 Oxydationsstufen MnO, Mn_3O_4, Mn_2O_3, MnO_2 und ausserdem zwei neue amorphe Verbindungen (?) $MnO_2 . 4MnO$ und $3MnO_2 . 2MnO$ beobachtet wurden. Hausmannit ist vielleicht oberhalb Kirschrothgluth, Braunit bei Dunkelrothgluth und Manganit vielleicht erheblich unter 270° entstanden.

Gabriel.

Die Legirungen des Kupfers mit Antimon und mit Zinn von E. J. Ball (*Chem. Soc.* 1888, 167—171). Nach Untersuchungen von Kamensky zeigen die Legirungen von Kupfer und Antimon bezüglich des elektrischen Widerstandes ähnliche Verhältnisse wie die Legirungen von Kupfer und Zinn; den höchsten Punkt der Wieder-

standskurve nimmt die Legirung Cu_2Sb, den niedrigsten die Legirung Cu_4Sb ein. Nach den Versuchen des Verfassers, die im Auszuge nicht wohl wiedergegeben werden können, sind diese beiden Legirungen chemische Verbindungen, während die Legirungen von Kupfer mit Antimon bis zu Cu_4Sb Mischungen der letzteren mit Kupfer, die Legirungen zwischen Cu_4Sb und Cu_2Sb Mischungen dieser beiden und die mit noch höherem Antimongehalte Mischungen von Cu_2Sb und Antimon darstellen. Legirt man dieselben oder die Kupfer-Zinnlegirungen mit Blei, so wirkt das Blei nur als Verdünnungsmittel ohne jeden anderen Einfluss auf die Eigenschaften. Schertel.

Einwirkung des Cyanzinks auf einige Chloride von Raoul Varet (*Compt. rend.* 106, 1080—1083). Verfasser erhielt durch Auflösen von Cyanzink in Quecksilberchloridlösung nach dem Verdunsten der Flüssigkeit Prismen von $ZnCy_2 . HgCy_2 . HgCl_2 + 6H_2O$, welche sich sehr leicht in Wasser lösen, bei 100° wasserfrei werden und durch Behandlung mit wässrigem Ammoniak Krystallwarzen von $(ZnCy_2 . HgCy_2 . HgCl)_2 . 6NH_3$ liefern, die durch Wasser zerfallen. — Giesst man auf Cyanzink eine concentrirte Chlorkupferlösung ($CuCl_2$), so fällt braunes Cyankupfer, dann erwärmt sich die Masse und entwickelt unter Bildung von Kupfercyanür (Cu_2Cy_2) Cyangas; diese Reaction kann bequem zur Darstellung von Cyan verwerthet werden. Auch aus einer äquimolecularen, trockenen Mischung von Cyanzink und Chlorkupfer entweicht bei 160—170° gleichmässig Cyan. — Mit den Chloriden der Alkalien, alkalischen Erden, Metallen (Ni, Mn etc.) geht Cyanzink keine Verbindungen ein. Gabriel.

Ueber einige ammoniakhaltige Verbindungen von Nickelsalzen von G. André (*Compt. rend.* 106, 936—939). Während man aus Chlorkupfer resp. -cadmium und Ammoniakgas Verbindungen der Formel $RCl_2 . 5NH_3$ erhält (*diese Berichte* XX, Ref. 279), bilden sich aus Nickelchlorid unter denselben Umständen violette, durchsichtige Octaëder von $NiCl_2 . 6NH_3 . \frac{1}{2}H_2O$. Dasselbe Salz aber mit 3 Mol. Krystallwasser und in undurchsichtigen Octaëdern entsteht, wenn man Ammoniak durch eine mit gefälltem Nickeloxyd versetzte Salmiaklösung leitet, die entstandene Fällung durch gelindes Erwärmen löst und dann die Lösung erkalten lässt. Chlornickellösung mit unzureichender, verdünnter Ammoniaklösung allmählich versetzt, scheidet eine hellgrüne Fällung ab, welche bei 100° getrocknet die Formel $NiCl_2 . 8NiO . 13H_2O$ zeigt. Aus Nickelsulfatlösung und Ammoniakgas gewinnt man hellviolette, zerfliessliche Nadeln von $NiSO_4 . 5NH_3, 3\frac{1}{2}H_2O$. Wenn man Ammoniakgas in eine Mischung von 2 Mol. Ammoniumsulfat (in wenig Wasser) mit 1 Mol. Nickeloxyd einleitet und die entstandene Fällung durch gelindes Erwärmen löst, so scheiden sich beim Erkalten blaue, orthorhombische Prismen von

$NiSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6NH_3 + 3H_2O$ ab; auf analoge Weise erhält man aus Ammoniaknitrat und Nickeloxyd oder durch Auflösen von Nickelnitrat in gekühltem, überschüssigem Ammoniak violette Krystalle von $Ni(NO_3)_2 . 6NH_3 . 1\frac{1}{2}H_2O$. Gabriel.

Ueber das Rhodiumchlorid von E. Leidié (*Compt. rend.* 106, 1076—1079). Nach den früher gebräuchlichen Methoden, welche auf die Einwirkung von Chlor auf Rhodiummetall oder Rhodiumsulfid oder von Schwefelsäure auf Rhodiumdoppelchloride oder auf der Calcination von wasserhaltigem Ammoniumrhodiumchlorid $RhCl_3 . 3NH_4Cl + \frac{3}{2}H_2O$ beruhen, vermochte Verfasser kein Rhodiumchlorid $RhCl_3$ darzustellen; wohl aber gelingt dies, wenn man letztgenanntes Salz im wasserfreien Zustande auf 440° im trockenen Stickstoffstrom erhitzt. Die beste Darstellungsweise besteht jedoch darin, dass man trockenes Chlor über die von Debray (*diese Berichte* XX, Ref. 454) beschriebene Legirung $RhSn_3$ bei 440° leitet, wobei $RhCl_3$ als ziegelrothes Pulver zurückbleibt. — Rhodiumdoppelsalze: Die Salze $RhCl_3 . 2NH_4Cl . H_2O$ (von Claus und Vauquelin) und $RhCl_3 . 3KCl . 3H_2O$ (Claus) liessen sich nicht erhalten; $RhCl_3 . 3NaCl$ enthält $9H_2O$, wie auch Berzelius angiebt (Claus fand $12H_2O$); $RhCl_3 . 2KCl$ krystallisirt orthorhombisch und zwar (entgegen Berzelius) wasserfrei. Gabriel.

Ueber die Passivität des Eisens und Nickels von Ernest Saint-Edme, (*Compt. rend.* 106, 1079—1080). Käufliches Nickel (Platten) wird nicht blos in rauchender Salpetersäure (wie das Eisen) sondern auch in gewöhnlicher Säure passiv; Eisen in Berührung mit Nickel, wird passiv in gewöhnlicher Salpetersäure. Während das stickstoffhaltige Eisen durch Glühen im Wasserstoffstrome seine Passivität einbüsst, bleibt stickstoffhaltiges Nickel unter diesen Umständen passiv, hält also hartnäckig etwas Stickstoff zurück. Gabriel.

Die Wirkung des Tetrachlorkohlenstoffs auf sauerstoffhaltige, wasserstofffreie anorganische Verbindungen hat H. Quantin (*Compt. rend.* 106, 1074—1076) weiter (vgl. *diese Berichte* XX, Ref. 96; ferner Demarçay ebend. Ref. 96; L. Meyer ebend. Ref. 681) studirt. Es wurden untersucht Carbonate, welche durch Hitze nicht zerfallen, Borate, Silicate, Baryum- und Kaliumsulfat, tertiäres Calciumphosphat, Wolfram- und Molybdänsäure. Er schliesst aus seinen Versuchen folgendes: alle sauerstoffhaltigen, wasserfreien Körper reagiren und und zwar bei verschiedenen Temperaturen auf Tetrachlorkohlenstoff. Das Metall und Metalloïd gehen dabei in Oxychloride über, wenn letztere unter den Versuchsbedingungen bei überschüssigem Chlorkohlenstoff existenzfähig sind; der Chlorkohlenstoff verwandelt sich in Kohlenoxychlorid und Kohlensäure; bei geeigneteren Temperaturen

werden die Oxychloride zu Chloriden reducirt. — Die nämlichen Resultate werden mit einer Mischung von Chlor und Kohlenoxyd erhalten. Gabriel.

Einfacher Apparat zum Verdunsten gasreicher, insbesondere ammoniakalischer Flüssigkeiten bei niedrigen Temperaturen von F. Muck *Zeitschr. f. analyt. Chem.* XXVI, 599—600). Das Verdunsten geschieht über Schwefelsäure in einem mässig erwärmten Exsiccator.

Modificationen an Gaslampen und Gashähnen von Hugo Schiff (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* XXVI, 612—613). Der Inhalt der kurzen Notiz kann nur mit Hülfe der drei beigefügten Zeichnungen wiedergegeben werden.

Organische Chemie.

Ueber einige neue Substitutionsderivate des Benzols von W. Körner und V. Wender (*Gazz. chim.* XVII, 1887, S. 486—494). In der Kenntniss der Substitutionsderivate des Benzols existiren mancherlei Lücken; viele derartige Verbindungen sind bisher nicht dargestellt, viele nicht genügend untersucht worden. Wenn es als ein Hauptziel der heutigen organischen Chemie gelten muss, die gesetzmässigen Beziehungen, welche zwischen den physikalisch-chemischen Eigenschaften und der Structur der Verbindungen dieser Klasse obwalten, aufzuklären, so erscheinen die folgenden Versuche der Verfasser als ein wichtiger Beitrag für die Lösung dieses Problems; sie erstrecken sich auf die Untersuchung der drei isomeren Jodaniline, Acetjodaniline, Bijodbenzole, Anisidine und Acetaniside, die erhaltenen Resultate sind in der unten folgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt. — Orthojodanilin wird erhalten, wenn man ca. 25 g Nitrojodbenzol, 250 g Eisenvitriol mit einem nicht zu grossen Ueberschuss von mit der Hälfte Wasser verdünntem Ammoniak 8—10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Jodanilin wird mit Aether ausgezogen und mit Wasserdampf destillirt. Es besitzt einen unangenehmen an die Pyridinbasen erinnernden Geruch. Durch Einwirkung von Jod erhält man das bei 96° schmelzende Bijodanilin von Rudolph, für welches dadurch die Constitution 1 : 2 : 4 bestätigt wird. — In ähnlicher Weise werden das schon bekannte Para- und Metajodanilin erhalten. — Orthobijodbenzol wurde aus dem Orthojodanilin in folgender Weise erhalten: 10 g Jodanilin wurden in 9 g mit 70 ccm

Wasser verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und zu der unter fortwährendem Umrühren, damit sich das Salz in sehr feinen Nadeln absetzt, mit Eis gekühlten Lösung 4.5 g Kaliumnitrit in wenig kaltem Wasser gelöst, hinzugegeben, schliesslich ein Ueberschuss einer Jodkaliumlösung der Dichte 1.1 hinzugefügt. Das nach einigen Stunden abgeschiedene dunkle Oel wird im Wasserdampfstrom bei Gegenwart von Kali übergetrieben und rectificirt. Der Geruch ist dem der anderen Bijodbenzole ähnlich. Das Orthobijodbenzol löst sich leicht in Salpetersäure (D = 1.54); verdünnt man nach wenigen Minuten mit Wasser, so scheidet sich Nitroorthobijodbenzol ab, das aus Alkohol umkrystallisirt in Form von Nadeln oder kleinen Prismen, bei 112.5° schmelzend, erhalten wird.

	1 : 2 = Ortho	1 : 3 = Meta	1 : 4 = Para
Jodaniline			
Krystallform	feine Nadeln oder Prismen	platte Nadeln, Blättchen	platte Nadeln
Schmelzpunkt	56.5°	27°	63°
Flüchtigkeit	sehr flüchtig	wenig flüchtig	wenig flüchtig
Löslichkeit in Wasser	sehr wenig löslich	löslicher	löslicher
Salze	(B)HCl+H_2O, wenig beständig, sehr löslich, kurze Prismen	(B)HCl, kleine Prismen, weniger löslich als die Orthoverbindung	(B)HCl, Nadeln weniger löslich
Acetjodanilide			
Krystallform	dicke rhomb. Tafeln	spitze Prismen oder feine Nadeln	dicke rhombische Prismen
Schmelzpunkt	109.5—110°	119.5°	183°
Flüchtigkeit	leicht flüchtig	weniger flüchtig	wenig flüchtig
Löslichkeit in Alkohol von 95 pCt.	13.92 pCt. bei 11.6°	43.3 pCt. bei 20.5°	6.38 pCt. bei 20.5°
Bijodbenzole			
Krystallform	dicke Prismen oder Tafeln	rhombische Tafeln	Blättchen oder hexagonale Tafeln
Schmelzpunkt	27°	40.4°	129.4°
Siedepunkt	286.5° bei 751.6 mm mit sehr wenig Subst. bestimmt	282° bei 757 mm mit sehr wenig Subst. bestimmt	280–281° bei 757 mm und 23° C.
Anisidine			
Krystallform	farblose Flüssigkeit	farblose Flüssigkeit	Tafeln
Schmelzpunkt	—	flüssig bis —12°	56°
Siedepunkt	218° bei 748.23 mm und 19.5°	243.5° bei 748.25 mm und 19.5°	239.5° bei 755.5 mm und 24.6°

	1 : 2 = Ortho	1 : 3 = Meta	1 : 4 = Para
Acetaniside			
Krystallform	dicke Krystalle oder hexagonale Tafeln	hexagonale oder pseudo-octaëdrische Tafeln	lange Tafeln oder Prismen
Schmelzpunkt	84°	80—81°	127.1°
Löslichkeit in Alkohol von 96 pCt.	55.28 pCt. bei 21°	80 pCt. bei 20.9°	12.71° bei 21.2°

Dennstedt.

Ueber Brombichlorphenol und Bibrombichlorbenzol von L. Garzino (*Gazz. chim.* XVII, 1887, S. 495—503 und *Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndot.* 1887, II. Sem., S. 202—209). 15 g bei 43° schmelzendes und bei 210,2 — 211,5° siedendes Metabichlorphenol werden in circa 10 g Eisessig gelöst und in die abgekühlte Lösung die zur Bildung eines Monobromderivates nöthige Menge Brom auf ein Mal hinzugefügt, während man das Kühlen fortsetzt. Nach wenigen Minuten erstarrt die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, die in einer Schaale zerrieben und fortdauernd mit Wasser gewaschen wird. Auf diese Weise wird das unangegriffene Bichlorphenol entfernt. Die getrocknete Substanz wird hierauf im Vacuum destillirt und dann sublimirt. Ausbeute circa 85 pCt. Aus Benzol, Aether oder Chloroform umkrystallisirt erhält man weisse nadelförmige Krystalle, aus concentrirter Essigsäure lange prismatische Nadeln, die aber nach Verdampfung des Lösungsmittels ihren Glanz verlieren. Schmp. 68° (das entsprechende Trichlorphenol schmilzt bei 67—68°). Gegen 268° siedet es unter starker Zersetzung, bei einem Druck von 200 mm geht es unzersetzt bei 220° über. Zwischen 130—140° sublimirt es sehr gut in seideglänzenden weissen Nadeln. Es wurden weiter dargestellt: das wenig beständige Ammoniumsalz, ferner das Kaliumsalz $C_6H_2BrCl_2.OK + 2H_2O$, das Natriumsalz $C_6H_2BrCl_2.ONa + H_2O$, das Baryumsalz $(C_6H_2BrCl_2O)_2Ba + 2H_2O$ und das Silbersalz, endlich das bei 67.5° schmelzende Benzoyl- und das bei 216—217° schmelzende Phtalylbrombichlorphenol. — Bibrombichlorphenol wird in folgender Weise erhalten, man mischt 20 g Brombichlorphenol mit 45 g Phosphorbromid in einer Retorte und erwärmt auf dem Oelbade. Gegen 50° beginnt die Reaction, man steigert die Temperatur bis gegen 200° und destillirt endlich das Product, in dem man das zwischen 200—250° übergehende besonders auffängt. Mit Kalilauge gereinigt und aus Petroleumäther umkrystallisirt erhält man es in feinen seideglänzenden bei 67—68° schmelzenden Nadeln, wobei in dem Petroleumäther eine geringe Menge eines chlor- und bromhaltigen bei 190.5—192° schmelzenden Körpers zurückbleibt.

Dennstedt.

Synthese der Asparaginsäure von A. Piutti (*Atti d. R. Acc. d. Lincei* 1887, II. Sem., S. 300—303). Mischt man wässerige Lösungen in äquimolecularen Mengen von Natriumoxalessigester und Hydroxylaminchlorhydrat, so bildet sich bei gelindem Erwärmen das Oxim des Oxalessigäthers, das sich, durch Aether der wässerigen Lösung entzogen, als farbloses, an der Luft aber bald blau oder grün werdendes Oel darstellt. Wird das Oxim mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung reducirt, so bildet sich in beträchtlicher Menge asparaginsaures Natrium nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ C = N.HO \\ CH_2 \\ COOC_2H_5 \end{array} + 4H + 2NaOH = \begin{array}{l} COONa \\ CH.NH_2 \\ CH_2 \\ COONa \end{array} + 2C_2H_5OH + H_2O.$$

Je nach den Bedingungen, unter welchen man arbeitet, bilden sich aber auch oft gefärbte, noch nicht weiter untersuchte secundäre Producte. Am besten verfährt man in folgender Weise:

Man versetzt das Oxim mit der 15fachen Menge Wasser und führt solange allmählich 5procentiges Natriumamalgam hinzu, bis vollständige Lösung erfolgt ist. Unter weiterem Hinzufügen von Amalgam wird so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine mit Essigsäure angesäuerte Probe, einige Zeit gekocht, mit Kupferacetat eine blaue Färbung giebt. Man lässt einige Zeit stehen, filtrirt, kocht und sättigt noch heiss mit Salzsäure. Es tritt lebhafte Entwicklung von Kohlensäure ein; ist diese beendigt, so bringt man auf dem Wasserbade zur Trockene und nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf, so dass das Chlorhydrat der Asparaginsäure in Lösung geht, während der grösste Theil des Chlornatriums zurückbleibt. Fügt man zu der Lösung nunmehr eine Lösung von essigsaurem Kupfer, so bildet sich nach einiger Zeit ein reichlicher Niederschlag von asparaginsaurem Kupfer. Die oben erwähnte Entwicklung von Kohlensäure tritt nicht ein, wenn man an Stelle von Salzsäure mit Essigsäure absättigt. Aus dem Rückstand beim Eindampfen auf dem Wasserbade kann man mit Hülfe von Alkohol das überschüssige Natriumacetat entfernen, dann in Wasser lösen und mit Kupferacetat sofort das asparaginsaure Kupfer erhalten. Aus letzterem erhält man mit Schwefelwasserstoff die freie Säure, welche die Eigenschaften der Asparaginsäure von Dessaignes und der Asparacum- und inactiven Säure des Verfassers zeigt. Die wässerige und die salzsaure Lösung sind optisch inactiv. Spaltung mit Hülfe von Pilzen soll versucht werden. Wird die Reduction des Oxims des Oxalessigäthers in wässeriger oder alkoholischer Lösung so ausgeführt, dass man dieselbe stets essigsauer hält, so bilden sich stark gefärbte Producte,

unter denen sich in kleiner Menge ein Gemisch von Asparaginsäuremono- und diäthyläther findet, aus welchen ebenfalls inactive Asparaginsäure gewonnen wird. — Verfasser beabsichtigt unter Benutzung der Methode, Fettsäureäther mit Hülfe des Natriums zu vereinigen, einen Asparaginsäuremonoäthyläther von bestimmter Stellung des Alkoholrestes darzustellen und aus ihm ein Asparagin von bekannter Constitution zu gewinnen. *Demstedt.*

Oxydationsproducte der Hydrazocamphene; Terpentinsäure von C. Tanret (*Compt. rend.* **106**, 749—751). — (Fortsetzung; vgl. *diese Ber.* XXI, 237 Ref.). Beide Hydrazocamphene gehen bei der Oxydation mit Salpetersäure in eine zweibasische Säure, Terpentinsäure $C_8H_{12}O_5$, über (25 pCt. Ausbeute), welche durch ihr Kalksalz gereinigt, kleine Prismen darstellt, sich in 8.2 Th. Wasser von 14° und 23 Th. Aether, leicht in Alkohol und nicht in Chloroform löst und bei 164° schmilzt. Ihre neutralen Alkali- und Erdsalze sind löslich und nicht krystallisirbar. Durch Erhitzen mit 5 Th. Schwefelsäure auf 220° werden die Hydrazocamphene in Dihydrocamphene (vgl. *diese Ber.* XX, 285 Ref.) übergeführt (25 pCt. Ausbeute), ebenso durch Schmelzen mit Kali. *Gabriel.*

Ueber Diterebenthyl von Adolphe Renard (*Compt. rend.* **106**, 856—858). Wird Diterebenthyl in ein schwach glühendes Rohr getröpfelt, so erhält man Aethylen, Wasserstoff, Propylen, Amylen, Hexylen, Pentan, Hexan, Hexen C_6H_{10}, Hepten C_7H_{12}, Cymol und Terebene, ferner resultirt, wenn man die Fraction 80—200° des Productes mit Schwefelsäure behandelt, Toluol, Xylol und Cymol. Die Zerfallproducte des Diterebenthyls sind also mit den aus Colophan erhältlichen identisch, nur kommt in letzteren noch Penten vor. Das Diterebenthyl liefert ein unbeständiges Bromid $C_{20}H_{30}B_{12}$; dies geht bei der Destillation in Diterebenthylen $C_{20}H_{28}$, ein dickes, bei 345—350° siedendes Oel von der Dichte 0.9821 bei 12° über, aus welchem ein Bromid $C_{20}H_{34}B_4$ (dunkelbraun, amorph), ein Nitroproduct $C_{20}H_{35}(NO_2)_3$ (gelbliche Flocken) und eine Sulfonsäure $C_{20}H_{37}SO_3H$ bereitet wurde. Das Diterebenthylen zeigt eine Drehung von + 4° (Natriumlicht) in 0.1 m langer Schicht. (Vgl. d. folg. Referat). *Gabriel.*

Ueber die das Diterebenthyl im Harzöl begleitenden Kohlenwasserstoffe von Adolphe Renard (*Compt. rend.* **106**, 1086—1087). Nachdem das Diterebenthyl durch Behandlung mit Schwefelsäure grösstentheils entfernt war, wurde der unangegriffene Antheil des Harzöls in 2 Fractionen 340—350° und 330—340° zerlegt. Aus letzterer wurde Diterebenthylen (vgl. das vorangehende Referat) und aus ersterer ein Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{36}$ (Didecen) isolirt, welcher ein farbloses, bei 330—335° siedendes Oel bildet, die Dichte 0.9362 bei

14° und die Drehung — 2° in 10 cm langer Schicht zeigt. Das Harzöl besteht zu 80 pCt. aus Diterebenthyl und zu je 10 pCt. aus den beiden anderen Körpern. Gabriel.

Ueber die Flüchtigkeit der Kohlenstoffverbindungen mit mehreren Sauerstoffatomen von Louis Henry (*Compt. rend.* 106, 1089—1092, 1165—1167). Verfasser stellt die Siedepunkte von Kohlenwasserstoffen mit denjenigen der zugehörigen Ketone resp. Diketone zusammen und erkennt bei diesen Vergleichen gewisse Regelmässigkeiten; für das Verständniss derselben sind die Tabellen des Originals unerlässlich. Gabriel.

Einwirkung von Säuren und Anhydriden auf Terpilenole von J. Lafont (*Compt. rend.* 106, 1170—1171). Wenn Terpilenole $C_{10}H_{16}.H_2O$ (das eine war aus Kautschinacetat, das andre aus List's Terpinol bereitet) zwei Monate lang mit einer äquivalenten Menge Ameisensäure in Berührung bleiben, so geht nahezu $^1/_5$ der letzteren in den Aether über; erhitzt man dagegen diese Mischung auf 100° oder lässt ein Gemisch gleicher Theile Terpilenol und Ameisensäure bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bildet sich Wasser und Terpilen $C_{10}H_{16}$ resp. dessen Polymere. Durch Essigsäure wird aber selbst bei 150° nur $^1/_{20}$ des Terpilenols ätherificirt, wogegen man durch Essigsäureanhydrid bei 100° vollständige Aetherification erreicht.

Da die Terpilenole bei der Oxydation mit Chromsäure weder Aldehyd noch Keton liefern, werden sie zu den tertiären Alkoholen gezählt. Gabriel.

Ueber einige Derivate der Phtalaldehydsäure von S. Racine (*Compt. rend.* 106, 947—949). Vermischt man wässrige Lösungen von Phtalaldehydsäure (*diese Berichte* XX, Ref. 378) und von Harnstoff, so scheiden sich bald farblose Nadeln von Urobenzoyl-*o*-Carbonsäure $CO_2H.C_6H_4.CO.NH.CO.NH_2$ ab, welche sich in der Kälte nicht in Wasser, Alkohol und Aether löst, als Natriumsalz durch salzsaures Hydroxylamin in Benzaldoxim-*o*-Carbonsäure (vgl. l. c.) und Harnstoff übergeht, und bei 240° unter Ammoniakabgabe schmilzt. — Aus *α*-Bromphtalid $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CHB\\CO\end{matrix}\right\}O$ und Natriumacetat wurde eine Verbindung erhalten, welche mit der aus Phtalaldehydsäure und Essigsäureanhydrid dargestellten (l. c.) übereinstimmt: das Product besitzt demnach entgegen der früheren Annahme die Formel $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH(C_2H_3O)\\CO\end{matrix}\right\}O$. Gabriel.

Synthesen mittelst des Cyanessigesters. II. Höhere Homologen des Acetylcyanessigesters von Alb. Haller (*Compt. rend.* 106, 1083—1085). Aehnlich wie der Acetylcyanessigester aus Natrium-

cyanessigester und Chloracetyl (vgl. *diese Berichte* XX, Ref. 563) hat Verfasser nachstehend beschriebene Ester und zwar wie folgt bereitet. Ein Gemisch von 22.6 g Cyanessigester und 30 g absolut. Alkohol wird mit einer Lösung von 4.6 g Natrium in 100 Th. absolutem Alkohol und dann allmählich unter Kühlung mit der berechneten Menge Säurechlorid (in dem 4—5 fachen Volumen Aether) versetzt. Propionylcyanessigester siedet bei 155—165° unter 50 mm Druck; sein Kalksalz $(C_8H_{10}NO_3)_2Ca + 2H_2O$ bildet leicht in Wasser lösliche Nadeln. *n*-Butyrylcyanessigester siedet bei 166—178° unter 66 mm Druck, seine Salze $(C_9H_{12}NO_3)_2Ca + 2H_2O$ (Krusten) und $(C_9H_{12}NO_3)_2Ba + 3^1/_2H_2O$ (Warzen) sind in Wasser schwer löslich. *i*-Butyrylcyanessigester Schmp. 170—177° unter 85 mm Druck, giebt ein wenig in Wasser lösliches Salz $(C_9H_{12}NO_3)_2Ca + 2H_2O$.

Gabriel.

Synthesen mittelst der Cyanessigester. III. Benzol-, *o*- und *p*-Toluolazocyanessigester werden nach Alb. Haller (*Compt. rend.* 106, 1171—1174) erhalten, wenn man eine wie üblich bereitete Lösung der betreffenden Diazochloride mit einer Lösung des betreffenden Natriumcyanessigesters (zu dessen Bereitung eine alkoholische Natronlösung ebenso gut wie eine Lösung von Natriummetall in Alkohol benutzt werden kann) versetzt. Es fällt eine gelbe Materie, welche man in Kalilauge wieder löst, filtrirt, dann mit Säure wieder fällt, und aus heissem Alkohol in hellgelben Nadeln gewinnt, die sich in Benzol, Aether und Alkalien lösen. So wurden dargestellt: Benzolazocyanessigsaures Methyl resp. Aethyl vom Schmp. 86°5 resp. 124°9. Toluolazocyanessigsaures Methyl resp. Aethyl: Schmelzpunkt in der *o*-Reihe: 167°2 resp. 133°5, in der *p*-Reihe: 125°8 resp. 74°4. Da diese Körper alkalilöslich sind, ist ihnen die Constitution $R.N_2.CH(CN).CO_2R$ (Azokörper) und nicht $RN_2H:C(CN)CO_2R$ (Hydrazid) zu ertheilen, während das umgekehrte bei den aus Diazoverbindungen und Malon- resp. Acetessigester erhältlichen Producten angenommen wird (vgl. Japp und Klingemann, *diese Berichte* XX, 3192, 3398, V. Meyer ebenda XXI, 11).

Gabriel.

Ueber Cyanaldehyd von P. Chautard (*Compt. rend.* 106, 1167—1169). Um Cyanaldehyd, welchen bereits Glinsky (*Bull. soc. chim.* 15, 73) aus Chloraldehyd und Cyankalium, jedoch nicht in reinem Zustande erhalten hat, darzustellen, bringt man 170 g Jodaldehyd mit circa 340 g Alkohol und 134 g Cyansilber in einem 2 L-Kolben zusammen, erhitzt das Ganze 10 Stunden lang am Rückflusskühler, destillirt und gewinnt durch wiederholte Fractionirung reinen Cyanaldehyd vom Siedepunkt 71.5°; selbiger ist farblos, ziemlich lichtbrechend, mit Wasser ohne Zersetzung, ferner mit Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton mischbar, riecht dem Essigester ähn-

lich, aber mit sehr ausgesprochenem Nachgeschmack, ist sehr flüchtig, brennbar, hat die Dichte 0.881 bei 15°, wird bei —20° nicht fest, giebt mit Natriumbisulfit eine krystallisirte Verbindung, reducirt Fehling'sche Lösung und wird durch Erhitzen mit Säuren und Alkalien verharzt. Der Cyanaldehyd liefert mit Anilin bei 300° in 16 Stunden Cyanäthylidendiphenyldiamin $CN.CH_2.CH(NHC_6H_5)_2$ (Krystalle vom Schmp. 113°). Jodaldehyd geht durch Erhitzen mit Alkohol und Rhodansilber in Rhodanaldehyd $CNS.CH_2.COH$, eine dicke widerlich riechende, nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit über, welche durch Salpetersäure zu Rhodanessigsäure (Schmp. 128°) oxydirt wird.

Gabriel.

Cyanverbindungen der Sulfine von G. Patein (*Compt. rend.* 106, 861—863). Während man nach Gauhe aus einer alkoholischen Lösung von Triäthylsulfin und Cyansilber bei 100° eine Verbindung $(C_2H_5)_3S.CN$ erhielt, bildet sich nach dem Verfasser in der Kälte die Verbindung $(C_2H_5)_3SCN.AgCN$. Analoge Substanzen der letzteren Art können aus Trimethyl-, Dimethyläthyl- und Diäthylmethylsulfin bereitet werden; sie alle — mit Ausnahme der Trimethylverbindung — sind zerfliesslich, werden durch Wasser unter Abscheidung von Cyansilber theilweise zerlegt, krystallisiren gut, lösen sich leicht in Alkohol, nicht in Aether, schmelzen unzersetzt und geben auf Zusatz einer Säure das entsprechende Salz des Sulfins unter Abspaltung von Cyansilber und Blausäure. Gabriel.

Synthesen in der Naphtalinreihe mittelst der Chloraluminiummethode von Léon Roux (*Ann. Chim. Phys.* [6] XII, 289—358). I. Synthese von Kohlenwasserstoffen der Naphtalinreihe. 1) Methylnaphtaline. Die Darstellung von Methylnaphtalin gelang nicht, als man Methylchlorid oder -bromid in Gegenwart von Chloraluminium auf Naphtalin einwirken liess. Es bildete sich meist nur Dinaphtyl. Durch Anwendung von Methyljodid erhielt man eine sehr geringe Menge eines bei 232—240° siedenden Kohlenwasserstoffes, welcher wahrscheinlich ein Methylnaphtalin war. — Als man zwei Gewichtstheile Naphtalin mit einem Gewichtstheil Bromäthylen in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben bei Gegenwart von Chloraluminium erwärmte und die Reactionsproducte, nachdem die Entbindung von Bromwasserstoff aufgehört hatte, in Wasser goss, erhielt man eine zähe theerartige Masse, welche in Schwefelkohlenstoff gelöst und nach dem Verjagen des Lösungsmittels der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Dadurch wurden abgeschieden: eine Flüssigkeit, welche nach oft wiederholter Rectification zwischen 238 und 243° siedete, eine geringe Menge einer Flüssigkeit, welche ohne festen Siedepunkt zwischen 300—400° überging und vermuthlich aus Hydrüren des Dinaphtyl bestand, Dinaphtyl vom Schmelzpunkt 190°, gegen 450° siedend und zuletzt ein Kohlenwasserstoff, dessen Siedepunkt über

450° lag. Dieser ist in kochendem Alkohol etwas löslich und krystallisirt daraus in kleinen hexagonalen Blättchen, die schwach grün gefärbt sind. Dieselben sind leicht sublimirbar und schmelzen bei etwa 300°. Nach der Analyse besitzt der Kohlenwasserstoff die Zusammensetzung eines Dinaphtylnaphtalin: $C_{10}H_6 < \begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}$. — Der zwischen 238—243° siedende Kohlenwasserstoff, eine lichtbrechende, wie Naphtalin riechende Flüssigkeit, hat die Zusammensetzung des Methylnaphtalins und auch die Dampfdichte desselben (gefunden 4.80 und 4.89 pCt., berechnet 4.92 pCt.). Es besteht aus zwei isomeren Verbindungen, von welchen die eine (α) in einer Kältemischung flüssig bleibt, während die andere (β) erstarrt und erst bei 32.5° schmilzt (Schultze, *diese Berichte* XVII, 842 und 1527). Durch Oxydation mit sehr verdünnter Salpetersäure erhält man eine Mischung von α- und β-Naphtoësäure. Die Bildung des Methylnaphtalin vollzieht sich nach der Gleichung $C_{10}H_8 + \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} = 2C_{10}H_7 . CH_3 + \begin{matrix} C_{10}H_7 \\ | \\ C_{10}H_7 \end{matrix} + 2HBr$ oder vermuthlich in zwei Phasen unter vorhergehender Bildung von Dinaphtyläthan: $\begin{matrix} C_{10}H_7 - CH_2 \\ | \\ C_{10}H_7 - CH_2 \end{matrix} + H_2 = 2C_{10}H_7 . CH_3$, indem der durch die Condensation des Naphtalins frei werdende Wasserstoff an das fertig gebildete Dinaphtyläthan tritt. — 2) Aethylnaphtalin. Die Darstellung desselben gelingt am leichtesten durch Erwärmen gleicher Mengen Naphtalin und Jodäthyl, welchen nach und nach etwa 5 pCt. des Gewichtes an Chloraluminium zugegeben werden. Nach beendeter Reaction wird der flüssigere Theil des noch warmen Kolbeninhaltes in Wasser gegossen und der sich ausscheidende braune Theer, wie oben beschrieben, mit Schwefelkohlenstoff gelöst. Der zwischen 230—260° übergehende Antheil desselben scheint eine Mischung von Aethyl- und Diäthylnaphtalin zu sein. Durch wiederholte Rectificationen wurde daraus ein zwischen 249—254° siedendes Aethylnaphtalin erhalten, eine farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche eine schwach violette Fluorescenz und einen an Anis erinnernden Geruch besitzt. Dieselbe wird durch Oxydation mit stark verdünnter Salpetersäure (1 Theil Salpetersäure von 36° Bé. und 10 Theilen Wasser) in die bei 181° schmelzende β-Naphtoësäure übergeführt; nur ganz geringe Mengen α-Naphtoësäure entstehen. Das β-Aethylnaphtalin giebt beim Durchleiten durch eine glühende Röhre unter anderen Producten auch Acenaphten, wie Berthelot und Bardy für das α-Aethylnaphtalin nachgewiesen haben. — 3) Propylnaphtalin. Normales Propylbromid und Naphtalin vereinigen sich bei Gegenwart von Chloraluminium zu Isopropylnaphtalin (vergl. Kekulé und Schrötter, *diese*

Berichte XIII, 1732). Dasselbe ist nach Rectification über Natrium eine farblose, bei 265° siedende Flüssigkeit. Die Dampfdichte wurde = 5.85 pCt. gefunden (berechnet 5.89 pCt.). Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure erhält man fast reine β-Naphtoësäure mit höchstens Spuren von α-Naphtoësäure. Das Isopropylnaphtalin wird bei — 21° zähflüssig, doch zeigt es keine Neigung zur Krystallisation. Bei 0° hat es das specifische Gewicht 0.990. — 4) Amylnaphtalin, mittelst Amylchlorid aus Gährungsamylalkohol erhalten, siedet bei 288—292°, besitzt bei 0° das specifische Gewicht 0.973 und liefert mit Pikrinsäure eine Verbindung, welche aus Alkohol in feinen, bei 110° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Bei der Oxydation mit Salpetersäure wird nur β-Naphtoësäure erhalten. Als man bei einer Darstellung das Amylchlorid tropfenweise auf die im Oelbade auf 120° erhitzte Mischung von Naphtalin und Chloraluminium hinzutreten liess, wurde nur Amylhydrür und Dinaphtyl, aber keine Spur Amylnaphtalin gebildet. — 5) Benzylnaphtaline. Die Chloraluminiummethode gestattet, beide Benzylnaphtaline in vortheilhafter Weise darzustellen. Um α-Benzylnaphtalin zu gewinnen, erwärmt man die Mischung von 160 g Naphtalin und 80 g Benzylchlorid auf 80—90° und giebt 4—5 g Chloraluminium dazu. Nach acht bis zehn Minuten wird die Operation unterbrochen und die Mischung in warmes Wasser gegossen. Beim Erkalten bildet sich auf dem Wasser eine feste Schicht, welche man abhebt, trocknet und der Destillation unterwirft. Anfangs geht Naphtalin bei einer Temperatur über 300° in eine gelbe Flüssigkeit über, die gesondert aufgefangen wird und nach einiger Zeit erstarrt. Die Krystallisation erfolgt augenblicklich, wenn man einige Krystalle von Benzylnaphtalin aufstreut. Die Krystallmasse wird zwischen Fliesspapier abgepresst, nochmals destillirt, wobei man die zuerst übergehenden Antheile von den unreineren späteren Destillaten gesondert auffängt. Nachdem die Destillate erstarrt und abgepresst sind, werden sie aus Alkohol umkrystallisirt. Das α-Benzylnaphtalin bildet farblose glänzende Blättchen, welche stark polarisiren, bei 59° schmelzen und gegen 350° unverändert destilliren. Die Pikrinsäureverbindung tritt in goldgelben, bei 100—101° schmelzenden Nadeln auf. Bei 0° hat es das specifische Gewicht 1.165. — Zur Darstellung des β-Benzylnaphtalins wird die Mischung von Naphtalin und Benzylchlorid im Oelbade auf 160° erhitzt und das Chloraluminium nach und nach in sehr kleinen Antheilen zugesetzt. Die Operation währt etwa eine Stunde. Das β-Benzylnaphtalin wird aus Alkohol in grossen klinorhombischen Krystallen erhalten, die bei 35.5° schmelzen und bei etwa 350° sieden. Sein specifisches Gewicht ist 1.176 bei 0°. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure wird das α-Benzylnaphtalin in das bei 75.5° schmelzende α-Naphtylphenylcarbonyl, das β-Benzylnaphtalin in das isomere bei 81.5° schmelzende Aceton übergeführt.

II. Synthesen von Acetonen der Naphtalinreihe. 1) Methylnaphtylcarbonyl. 250 g Naphtalin wurden mit 75 g Essigsäureanhydrid bis zur vollständigen Verflüssigung der Mischung erwärmt und 20 g Chloraluminium hinzugegeben. Sobald die Gasentwicklung nachlässt, wird eine neue Portion Chloraluminium hinzugefügt, und die Temperatur bis zum Siedepunkt des Essigsäureanhydrides gesteigert. Der Zusatz von Chloraluminium wird so oft wiederholt, bis dadurch keine merkliche Entwicklung von Salzsäure mehr hervorgerufen wird. Die Mischung wird sodann in lauwarmes Wasser gegossen und die ausgeschiedene theerartige Masse, welche sich nur schwierig vom Wasser trennt, durch Zusatz von Toluol gelöst, decantirt und nach dem Trocknen über Chlorcalcium destillirt. Aus der zwischen 260—310° übergehenden, schwachgelben Flüssigkeit wird durch wiederholte Destillation eine bei 295° siedende Verbindung abgeschieden, welche gemäss den Analysen und der Dampfdichtebestimmung (gef. 5.79 und 5.85, ber. 5.88) das Methylnaphtylcarbonyl darstellt. Dasselbe besitzt bei 0° das spec. Gew. 1.124. Seine Bildung vollzieht sich, wenn man die Existenz einer metallorganischen intermediären Verbindung zulässt, nach dem Schema: $C_{10}H_7 . Al_2Cl_5 + (C_2H_3O)_2O = CH_3 . CO . C_{10}H_7 + CH_3 . COO . Al_2Cl_5$. Wird das Aceton im geschlossenen Rohre mit Natronkalk auf 360° erhitzt, so zerlegt es sich in Essigsäure und Naphtalin. Oxydation mit verdünnter Salpetersäure führt das Aceton in eine Mischung von α- und β-Naphtoësäure über. 2) Phenylnaphtylcarbonyl. Die Darstellung dieses bereits von Merz und Kollarits (*diese Berichte* VI, 541 und 1238) beschriebenen Körpers gelingt sowohl mit Hilfe von Chloraluminium, als von Chlorzink; mit letzterem Reagens entsteht vorzugsweise das bei 75° schmelzende α-Phenylnaphtylcarbonyl, mit Chloraluminium dagegen hauptsächlich das bei 82° schmelzende β-Phenylnaphtylcarbonyl.

III. Einwirkung des Chloraluminiums auf einige Derivate des Naphtalins. Ueber diesen Theil der Arbeit ist bereits in *diesen Berichten* XIX, 441 Ref. Mittheilung gebracht worden.

Schertel.

Löslichkeitsbestimmung der Kalk- und Barytsalze der Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure von Emil v. Krasnicki (*Monatsh. f. Chem.* VIII, 595—606). Die Untersuchung schliesst sich an die von Raupenstrauch (*diese Berichte* XVIII, Ref. 598) ausgeführten Arbeiten an und ergiebt folgende Löslichkeitszahlen. Calciumformiat: $16.2978 + (t - 0.8)\,0.03229 - (t - 0.8)^2\,0.0001254$. Baryumformiat: $27.7744 + (t - 1)\,0.0236743 + (t - 1)^2\,0.0063622 - (t - 1)^3\,0.000060122$. Calciumacetat: $37.8512 - (t - 1)\,0.2575 + (t - 1)^2\,0.0058845 - (t - 1)^3\,0.0000475576$. Baryumacetat:

58.473 + (t — 0.8) 0.65067 — (t — 0.8)³ 0.005431. Calciumpropionat: 41.2986 — (t — 0.2) 0.11196 + (t — 0.2)² 0.000085065 + (t — 0.2)³ 0.0000117907. Baryumpropionat: 48.2071 + (t — 0.6) 0.371205 — (t — 0.6)³ 0.0015587. Dem Original ist eine Tafel mit den Löslichkeitscurven der genannten Salze beigegeben. Gabriel.

Beitrag zur Kenntniss der Ptomaïne von Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* **106**, 858—861). Als Verfasser das Fleisch von Seepolypen faulen liess, bildeten sich im ersten Stadium einige der von Brieger untersuchten Fäulnissbasen; in späteren Stadien wurden 2 neue Basen $C_8H_{11}N$ und $C_{10}H_{15}N$ beobachtet. Erstere ist ein gelbliches, ziemlich bewegliches Oel von betäubendem Geruch, wenig in Wasser, wohl aber in anderen Lösungsmitteln löslich, hat die Dichte 0.9865, siedet bei 202° unzersetzt, wird an der Luft braun, zieht schnell Wasser an und giebt folgende Salze: $C_8H_{11}N.HCl$ zerfliessliche, radialfaserige Massen; $C_8H_{11}N.HBr$ dem vorigen ähnlich; $(C_8H_{11}N)_2H_2PtCl_4$ ein tieforangefarbenes, $(C_8H_{11}N)_2PtCl_2$ ein hellbraunes schwerlösliches Pulver $(C_8H_{11}N)HAuCl_4$ eine hellgelbe Fällung. Ihrem Verhalten nach (vgl. *diese Berichte* XXI, Ref. 88) scheint die Base zu den Dihydropyridinbasen zu gehören. Gabriel.

Das von den Somalis benutzte Pfeilgift aus dem Ouabaïo-Holz, in krystallisirtem Zustande von Arnaud (*Compt. rend.* **106**, 1011 — 1014). Der wässerige Auszug aus dem Holze des Ouabaïo-Baumes (welcher der Carissa Schimperi botanisch nahesteht), wird durch Bleiacetat entfärbt, vom Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff befreit, in vacuo zu einem Syrup eingeengt, dann mit dem ca. 6 fachen Volumen 85 grädigen Alkohols aufgekocht, und die Lösung verdunsten gelassen. Die nach mehreren Tagen ausgeschiedenen Krystalle werden nach dem Absaugen aus Alkohol und aus Wasser umkrystallisirt. Man gewinnt auf diese Weise aus 1 k Holz 3 g Oubaïn, $C_{30}H_{46}O_{12}$. Die Substanz bildet perlmutterglänzende, rechtwinklige, farblose Platten, löst sich zu 0.65 pCt. in Wasser und zu 3.75 pCt. in 85° Alkohol bei 11°, ist unlöslich in Chloroform, absolutem Aether und Alkohol, wird gegen 180° teigig und braun, schmilzt völlig bei 200°, verliert ihr Krystallwasser ($7H_2O$) völlig erst gegen 130°, zerfällt durch kochende verdünnte Säuren unter Abspaltung eines reducirenden Zuckers (ist also ein Glucosid) und besitzt in wässriger Lösung die Drehung $[\alpha]_D = -34°$. Das Oubaïn giebt mit Barytwasser bei 100° ein Barytsalz $(C_{30}H_{47}O_{13})_2Ba$ in zerfliesslichen, alkoholunlöslichen Krystallen. Gabriel.

Untersuchungen über die Basen, welche sich unter den Producten der Fäulniss finden von J. Guareschi (*Gazz. chim.* XVII, 1887, S. 503—515). Man kann zweifelhaft sein, ob nicht die Ptomaïne bei ihrer Gewinnung zunächst durch Behandlung mit Säuren, dann

der alkalischen Flüssigkeit mit Chloroform, erst durch die Einwirkung der Säure oder durch die Behandlung mit Chloroform bei Gegenwart stickstoffhaltiger Substanzen gebildet werden. Durch besondere Versuche bei denen eine derartige Wirkung von Säuren oder des Chloroforms ausgeschlossen war, stellt der Verfasser fest: 1) Dass das Ptomaïn sich fertig gebildet unter den Fäulnissproducten vorfindet und sich nicht erst beim Behandeln mit Säuren bildet. 2) Dass man das Ptomaïn $C_{10}H_{13}N$ aus gefaultem Fibrin erhält, sowohl wenn man mit Chloroform, als auch wenn man mit Aether extrahirt; dass also der Zweifel ausgeschlossen ist, als hätten sich unter diesen Bedingungen, wie man nach den Beobachtungen Brieger's annehmen könnte, Carbylamine gebildet. 3) Findet sich neben dem Ptomaïn $C_{10}H_{13}N$ in dem Chloroformextract eine Verbindung $C_{14}H_{20}N_2O_4$, welche eine Amidosäure zu sein scheint. Dennstedt.

Physiologische Chemie.

Ueber Phosphor und Phosphorsäure beim Pflanzenwuchs von Berthelot und André (*Compt. rend.* 106, 711 — 716). Bei der Weiterführung ihrer Arbeiten über die Rolle und Vertheilung der Elemente in den Pflanzen (*diese Berichte* XXI, Ref. 30 und 80) haben Verfasser Untersuchungen angestellt über den Phosphor- und Kaligehalt von Pflanzen (und zwar zunächst Amaranthusarten), welche auf verschiedenen Bodenarten theils in freier Luft, theils vor Regen geschützt, theils nach Benetzung des Bodens mit Kalisalzen gewachsen waren. Aus den mitgetheilten analytischen Daten ergiebt sich u. A. Folgendes. Die genannten Pflanzen entziehen anfänglich dem Boden Phosphor und zwar wächst die absolute Menge des aufgenommenen Elementes bis zur Blütheperiode; dann hört die Phosphoraufnahme auf, obwohl das absolute Gewicht der Pflanze und ihr Gehalt an Kali und anderen anorganischen und organischen Stoffen noch weiterhin zunimmt. Nach Aufhören der Blütheperiode wird der Gehalt an Phosphor stationär und, da die Pflanze weiterwächst, sein Verhältniss zum Kali immer geringer. Der Phosphor zeigt Neigung, sich in den Blüthenständen anzuhäufen. Wurde dem Boden Kalisalz (Acetat) einverleibt, so nahm die Pflanze doppelt so viel Kali auf als aus gewöhnlichem Boden, während die aufgenommene Phosphormenge in beiden Fällen dieselbe blieb. Die Verfasser schliessen, dass Phosphat-

(und stickstoffhaltiger) Dünger, wenn er nach der normalen Blüthezeit angewandt wird, geringe oder gar keine Wirkung hat, dass dagegen Kalidünger noch bis zu Ende des Wachsthums vortheilhaft sein kann; Phosphatdünger nützt nur mit seinem löslichen, vor der Blütheperiode assimirbaren Antheil der Saat des laufenden Jahres, der langsam lösliche Antheil kommt den Saaten der späteren Jahre zu Gute.

Gabriel.

Ueber die Aufnahme von Stickstoff seitens des Erdbodens und der Pflanzen von Arn. Gautier und R. Drouin (*Compt. rend.* **106**, 754—757, 860—866, 944—947, 1098—1101, 1174—1176) Verfasser studirten den Verlauf der Stickstoffaufnahme seitens eines Bodens, welcher aus gewaschenem Sand, reinem Calciumcarbonat, reinem Kaolin und neutralem Kaliumphosphat bestand, und zwar einerseits 1) bei Abwesenheit organischer Materie und des Eisens, 2) bei Anwesenheit von Eisenoxyd, 3) bei Anwesenheit von Eisenoxyd und organischer Substanz; andererseits wurden die nämlichen Combinationen im bepflanzten Zustand geprüft. Der Gesammtstickstoff wurde durch Verbrennung nach Schlösing und Müntz, die Salpetersäure (als Stickoxyd) und der Ammoniak nach Schlösing bestimmt. Die von den Verfassern mitgetheilten Versuche ergeben folgendes.

Unbepflanzte Böden nehmen nur dann Stickstoff aus der Atmosphäre auf, wenn sie organische Materien enthalten; bepflanzte Böden fixiren stets Stickstoff und zwar in höherem Grade, wenn sie gleichzeitig organische Materien enthalten, als wenn sie davon frei sind.

Bei dieser Aufnahme von Stickstoff spielen die einzelligen Algen und zweifellos auch andere Aerobien eine Rolle; ferner sind auch die oberirdischen Theile der Pflanze bei diesen Vorgängen thätig. Der aufgenommene Stickstoff geht — gleichgültig in welcher Form er anfangs vorhanden gewesen sein mag — sowohl im Boden wie in der Pflanze stets in organische Verbindungen ein.

Gabriel.

Ueber die Aufnahme der Salze seitens der Pflanzen von Berthelot und André (*Compt. rend.* **106**, 801—805, 902—906). I. Kaliumsulfat. Die Verfasser haben Pflanzen (Amaranthusarten und Portulacca oleracea) auf einem mit Kaliumsulfat getränkten Boden wachsen lassen und alsdann den Gehalt an Kali überhaupt und an Kaliumsulfat in den verschiedenen Pflanzentheilen und zu verschiedenen Zeiten bestimmt. Dabei ergab sich u. A. Folgendes. Das Salz häuft sich hauptsächlich in den Blättern, d. h. an den Endpunkten der Saftcirculation an. Die Pflanzensäfte enthalten weniger Kaliumsulfat gelöst, als sie ihrem Wassergehalt nach lösen könnten. Der Antheil des Kaliumsulfats am Gesammtkaligehalt stellte sich am 2. August (resp. 21. September) auf $^1/_6$ (resp. $^1/_4$) in der Wurzel, auf $^1/_5$ (resp. $^1/_3$) und auf $^1/_3$ (resp. $^1/_{10}$) in den Blüthen; betrug dagegen $^1/_2$ in den

Blättern: mithin werden die Säfte, je weiter sie sich von der Wurzel entfernen, um so salzreicher (in Folge von Verdunstung), doch machen die Blüthen, als Ort besonderer Vorgänge, hiervon eine Ausnahme. Der durch Endosmose etc. bedingte Austausch zwischen der im Boden und der in den Wurzeln vorhandenen Flüssigkeit vollzieht sich nach den üblichen Gesetzen, d. h. derart, dass die im Boden enthaltene Kaliumsulfatlösung, von welcher das Salz an die Wurzeln abgegeben wird, stets stärker bleibt, als die in die Gefässe der Wurzel eintretende Lösung. Umgekehrt sind nach früheren Untersuchungen die Säfte von Amaranthus oft reicher an salpetersauren Salzen als das den Untergrund durchtränkende Wasser.

2. Kaliumacetat. Auf einem mit diesem Salze stark versetzten Boden wachsend, zeigten Pflanzen keinen höheren Kaligehalt als wenn sie auf gewöhnlichem Boden wuchsen: somit übt die Anwesenheit einer grossen Menge leicht absorbirbarer Alkalis keinen merklichen Einfluss auf die Alkalaufnahme der Pflanze aus.

3. Kaliumnitrat. Mit diesem Salz wurden die nämlichen Resultate wie mit Kaliumacetat erhalten. Die meisten Pflanzen enthalten nur Spuren von Kaliumnitrat, welche sehr gut durch Diffusion aus dem Erdboden durch die Wurzeln in die Pflanze eingegangen sein können: bei den Amaranthusarten ist der Nitratgehalt zuweilen so gross, dass er nicht durch Diffusion aus dem Boden herrühren kann, sondern auf eine Bildung im Innern der Pflanze zurückgeführt werden muss. Gabriel.

Ueber einige allgemeine Bedingungen für die Aufnahme des Stickstoffs seitens des Erdbodens von Berthelot (*Compt. rend.* 109, 569—574). Die Fähigkeit des Bodens, freien Stickstoff aus der Atmosphäre aufzunehmen (vgl. *diese Berichte* XX, Ref. 98), geht verloren, wenn der Boden einige Zeit auf 100° erhitzt wird. Die Aufnahme von Stickstoff wird durch alle Bedingungen, welche einer Circulation der Atmosphäre durch den Boden günstig sind, befördert, d. h. durch Porosität des Bodens und Anwesenheit einer begrenzten Wassermenge (von 2—3 bis zu 12—15 pCt.), ferner durch gleichzeitige Anwesenheit von Sauerstoff und Stickstoff und durch eine Temperatur, welche über 10°, aber unter 40—50° liegt. Das Quantum Stickstoff welches ein nicht bewachsener Boden von gegebener Grösse zu absorbiren vermag, steigt nicht über eine gewisse Grenze; ob eine solche auch bei bewachsenem Boden erreicht wird, bleibt zu untersuchen. Gabriel.

Ueber Beziehungen zwischen dem atmosphärischen Stickstoff und dem Pflanzenboden von Th. Schlösing (*Compt. rend.* 106, 805—809, 982—987 und 898—902). Boussingault beobachtete, dass ein Erdboden, welcher 11 Jahre hindurch mit einer stets sauer-

stoffhaltigen Atmosphäre in Berührung geblieben war, denselben Stickstoffgehalt vor wie nach dem Versuch aufwies, also keinen Stickstoff aus der Atmosphäre aufgenommen hatte. Zu demselben Resultate ist der Verfasser gelangt, indem er nicht wie Boussingault den Stickstoffgehalt des Erdbodens, sondern den Stickstoffgehalt einer begrenzten Atmosphäre, welche mit dem Boden längere Zeit in Berührung blieb (unter Ersatz des verbrauchten Sauerstoffs), vorher und nachher bestimmte, wobei sich keine merkliche Schwankung zwischen beiden Werthen zeigte. Es zeigte sich ferner bei diesen Versuchen, dass die Mengen von Sauerstoff, welche in Folge Verbrennung organischer Materien absorbirt werden, mit der Natur der untersuchten Böden variiren; dabei wird Salpetersäure gebildet, während Ammoniak verschwindet. (Beschreibung der Apparate s. im Original.) Bezugnehmend auf vorstehende Arbeit bemerkt Berthelot (pag. 1049—1055), dass weder Boussingault's noch Schlösing's Resultate mit den seinigen (s. weiter oben) im Widerspruch stehen, da die Bedingungen, unter welchen Stickstoffaufnahme stattfindet, bei den Versuchen von B. und S. nicht erfüllt worden sind. Berthelot kritisirt überdies Schlösing's Methode, worauf dieser (pag. 1123—1129) antwortet.

Gabriel

Ueber die in den verschiedenen Theilen der Runkelrübe im ersten Vegetationsjahre stattfindende Bildung von Kaliumnitrat, organischer Säuren und Stickstoffverbindungen, veranlasst durch Aufnahme von Ammonium-, Kalk- und Kaliumbichromat seitens der Wurzeln von H. Leplay (*Compt. rend.* 106, 1020—1022). In Fortsetzung früherer Untersuchungen (*diese Berichte* XIX, Ref. 493) hat Verfasser gefunden, dass auf je 1 Theil der betreffenden, im eingesäten Rübensamen präexistirenden Bestandtheile folgende Mengen des nämlichen Bestandtheils sich in der Ernte vorfinden:

Gesammte Ernte (Blätter und Wurzeln)	74.7
Wasser	581.0
Trockensubstanz	8.66
»Organischer« und »Nitrat«-Stickstoff	10.32
»Nitrat«-Stickstoff (nur in den Blättern)	15.50
Kali (in organischen Salzen)	17.43
Kalk do. do.	17.38

Gabriel.

Einfluss der chemischen Dünger auf die Zusammensetzung des Sojasamens von Albert Levallois (*Compt. rend.* 106, 1014 bis 1017). Verfasser hat zwei gleiche Böden, von denen I gedüngt und II ungedüngt war, mit Soja besäet. Das Gewicht der geernteten (trockenen) Pflanzen betrug pro 1 ha auf I resp. II 2957 resp. 512 kg und dasjenige der gewonnenen Samen 749.5 resp. 274 kg. In Qualität stand aber der geerntete Samen von I demjenigen von II nach, insofern

1000 Körner von I 185 ccm einnahmen und 126.5 g wogen, während für dieselbe Körnerzahl von II 252.5 ccm und 171.5 g beobachtet wurden. Die Analyse ergab für je 100 g trockenen Samen von

	Stickstoff	Phosphorsäure	Kali	Oel	Alkohollösliches
I.	6.16	1.25	3.03	19.06	22.20
II.	6.27	1.47	3.16	30.33	19.60

Gabriel.

Experimentaluntersuchungen über chronische Alkoholververgiftungen haben A. Mairet und Combemale (*Compt. rend.* 106, 757—759, 871—872) an Hunden angestellt. Gabriel.

Vergleich des antiseptischen Werthes von Chloriden, Nitraten und Sulfaten von C. T. Kingzett (*Journ. Soc. Chem. Ind.* VI, 702 bis 704). Mehlbrei und Fleischaufguss werden mit gleichen Mengen 5procent. Lösungen verschiedener Salze versetzt und beobachtet, nach welcher Zeit Filzvegetation auftrat. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden liessen bereits am zweiten bis vierten Tage Filzvegetation entstehen. Nur Kupfer- und Quecksilbersalze, mit Ausnahme des Quecksilbernitrates, vermochten jede Pilzbildung zu unterdrücken. Schertel.

Apparat zur Registrirung der von einem lebenden Wesen absorbirten Sauerstoffmengen von A. d'Arsonval (*Compt. rend. soc. de biolog.* 1887, 43—44). Die Glocke, in welcher das Thier sich befindet, steht mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung, welche die Luft aus der Glocke aspirirt, durch die innige Mischung mit Wasser von Kohlensäure u. s. w. reinigt und dieselbe dann wieder in die Glocke hineindrückt. Entsprechend der eingetretenen Luftverdünnung wird der absorbirte Sauerstoff stetig durch neuen Sauerstoff aus einem Gasometer ersetzt, dessen allmähliche Leerung mittelst Richard'scher Feder auf einem rotirenden Cylinder registrirt wird. Herter.

Ueber das Haemin von D. Axenfeld. III. (*Ann. di chim. e di farmacol.*, 4. Ser., 5, 98—100). Axenfeld theilt weitere Angaben über die Bildung von Haemin aus Blut mit (vergl. *diese Berichte* XIX, Ref. 578). Die zur mikroskischen Bildung von Haeminkrystallen geeignetsten Säuren sind Ameisensäure, Eisessig und Milchsäure; um mit andern Säuren die Krystalle zu erhalten, ist es nöthig, das Blut mit einer Flüssigkeit zu mischen, welche die Coagulation verhindert, Glycerin, und eine Substanz hinzuzufügen, welche die rothen Blutkörperchen löst, Resorcin oder Pyrogallol. Unter diesen Umständen scheinen in gelinder Wärme fast alle Säuren die Bildung von Haemin zu veranlassen, auch Tribromphenol, Pikramin-

säure, Nitrobenzol und die Halogene, aber nicht Gerbsäure. In manchen Fällen sind die erhaltenen Krystalle kugelförmig oder polyedrisch. Herter.

Bestimmung des Quecksilbers im Urin von Léon Brasse (*Compt. rend. soc. biolog.* 1887, 297—299). Verfasser hatte keine guten Resultate mit der Smithson'schen Säule. Er empfiehlt, 100 ccm Urin mit 10 ccm Salzsäure anzusäuern und mit einem eng zusammengerollten Band von feinem Messingblech (1 cm breit, 50 cm lang) 12 Stunden bei 75—80° zu digeriren. Wenn nicht mehr als 4—5 mg Quecksilber zugegen sind, schlägt es sich in dieser Zeit auf dem Blech nieder, welches mit Alkohol und Aether gewaschen und dann, mit Mennige bedeckt, in einem Porcellantiegel erhitzt wird, während derselbe mit einem gut schliessenden, mit Wasser gefüllten concaven Deckel von Goldblech bedeckt ist. Die Zunahme des Gewichts des Golddeckels nach Waschen mit Alkohol und Aether ergiebt die Menge des Quecksilbers. Die Resultate sind genau. Herter.

Ueber die Absorption der Gase im Darmkanal und über die Wirkung der Carminativa von Lauder Brunton und T. Cash (*St. Bartholomew's hospital reports* 22, durch *Ann. di chim. e di farmacol.*, 4. Ser., 5, 53). Injicirt man schwerlösliche Gase, Luft, Wasserstoff, Kohlenwasserstoff in den Darmkanal, so werden dieselben nur sehr langsam resorbirt; leicht lösliche, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff verschwinden schnell daraus. Die Carminativa beschleunigen die Absorption der Kohlensäure, indem sie die Darmsecrete vermehren. Herter.

Ueber die Giftigkeit des Antipyrin in ihrer Abhängigkeit von den Einführungswegen von L. Capitan und E. Gley (*Compt. rend. soc. biolog.* 1887, 703—704). In eine periphere Vene injicirt tödtet Antipyrin Kaninchen zu 0.645 bis 0.684 g pro kg, dagegen von einer Mesenterialvene aus erst zu 0.747—0.957 g. Subcutan ist 1.43—1.50 g pro kg erforderlich. Herter.

Einfluss von Antimonoxyd auf den Stoffwechsel von R. H. Chittenden und Joseph A. Blake (*Studies from the laboratory of physiological chemistry, Yale University* 2, 87—94. New Haven 1887). Ein 12.6 kg schwerer Hund erhielt täglich 15.25 g Stickstoff (in Form von getrocknetem Fleisch und Zwieback) und 600 ccm Wasser, und es wurde die Ausscheidung von Stickstoff (nach Kjeldahl-Jenkins [1])), Schwefel, Phosphor und Chlor im Urin, während je

[1]) 5 ccm Urin wurden im Kolben auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht, mit 10 ccm concentrirter Schwefelsäure und 0.7 g Quecksilberoxyd auf freier Flamme erhitzt, etwas Kaliumpermanganat zugefügt, mit Wasser ver-

12 Tagen vor und während der Zufuhr von Antimonoxyd (1.0 bis 1.5 Grain pro die) bestimmt. Im Mittel wurden erhalten für 24 Stunden:

	Urinmenge ccm	Spec. Gewicht	Stickstoff g	Phosphor g	Schwefel g	Chlor g
Normal.	466	1027.3	11.743	0.7251	0.6708	0.5592
Zufuhr von Sb_2O_3.	453	1028.6	12.028	0.7292	0.6534	0.5070

Allerdings erscheint das Mittel für den Stickstoff während der Zufuhr von Sb_2O_3 ein wenig erhöht, da die Differenz aber sehr gering ist, und keine entsprechende Erhöhung für die anderen Factoren zu constatiren war, so spricht Verfasser dem Antimonoxyd in nichttoxischer Dose einen Einfluss auf den Stoffwechsel der stickstoffhaltigen Substanzen ab[1]). Resorption hatte stattgefunden, denn der Urin enthielt täglich 13.5—22.4 mg Antimon. Herter.

Ueber einige Metallverbindungen von Albumin und Myosin von R. H. Chittenden und Henry H. Whitehouse (*Studies from the laboratory of physiological chemistry, Yale University* **2**, 95—125. New Hafen 1887). I. Eieralbumin: a) Kupferverbindungen. Eiereiweiss wurde zerkleinert, mit gleichem Volum Wasser gemischt, mit Luft geschüttelt, durch Leinwand gegossen, mit verdünnter Essigsäure ausgefällt, filtrirt, mit Natriumcarbonat neutralisirt, filtrirt, nach Zusatz von Thymol einige Tage gegen fliessendes Wasser dialysirt. Die so erhaltene Lösung wurde mit Kupferacetat oder Sulfat ausgefällt, Präcipitat mit Wasser gewaschen bis das Waschwasser mit Ferrocyankalium nicht mehr reagirte (weder auf Kupfer noch auf Eiweiss), dann erst bei 100°, dann bei 110° getrocknet. Es wurde in diesen Präparaten 0.71—1.21 pCt., im Mittel 0.94 pCt. Kupfer neben 0.23 pCt. Asche gefunden. Wurden die Präparate nach Harnack's Vorschrift »aschefreies« Kupferalbuminat zu erhalten (*diese Berichte* XIV, Ref. 1211) behandelt, so stieg der Kupfergehalt, bei einmaliger Lösung in Natriumcarbonat und Ausfällung mit Salzsäure auf 1.71 resp. 1.19, bei zweimaliger Behandlung auf 2.19 resp. 1.34 pCt.; daneben enthielten die Präparate 0.37 pCt. Asche. Die von Harnack empfohlene genaue Neutralisation während der Ausfällung war ohne erheblichen Einfluss auf den Kupfergehalt. Dagegen wurde dasselbe durch längeres Auswaschen mit Wasser erhöht, und zwar

dünnt, mit Kaliumsulfid zersetzt zur Bindung des Quecksilbers und nach Zusatz von Natriumhydrat das Ammoniak abdestillirt.

[1]) Vergl. dagegen Gähtgens, *Centralbl. med. Wissensch.* 1876, 321.

von 0.89—1.02 pCt. auf 1.18—1.64 pCt. Um die verschiedenen Resultate der Autoren zu erklären [1]) ist entweder eine grosse Zersetzlichkeit der Albuminkupferverbindungen oder die Existenz einer grossen Zahl derselben anzunehmen. Nimmt man die Lieberkühn'sche Formel an, so würden Harnack's niedrigste Werthe der Formel $(C_{72}H_{119}N_{18}SO_{22})_3 + Cu.H_2$ (1.29 pCt. Cu) entsprechen, der vom Verfasser am häufigsten gefundene Werth der Formel $(C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22})_4 + Cu.H_2$ (0.96 pCt. Cu). — b) Bleiverbindungen. Wie bereits Berzelius [2]) beobachtete, wird Albumin durch basisches, nicht aber durch neutrales Bleiacetat quantitativ gefällt. Durch letzteres wurden Präcipitate mit 2.25—2.85 pCt. Blei, durch ersteres solche mit 5.45—32.11 pCt. Blei erhalten. — c) Eisenchlorid lieferte Fällungen mit meist 0.90—1.08 pCt., im Mittel 0.95 pCt. Eisen [3]); $(C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22})_4 + Fe.H_3$ verlangt 0.86 pCt. Das Eisenalbuminat ist nicht so leicht zersetzlich als die Kupferverbindung. — d) Zinksulfat gab eine Verbindung mit im Mittel 0.91 pCt. Zink. — e) Uranylnitrat gab Fällungen mit 5.17—5.78 pCt. Asche, bestehend im wesentlichen aus U_3O_8, entsprechend im Mittel 4.6 pCt. [4]) Uran; $(C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22})_3 + U.H_6$ verlangt 4.73 pCt. — f) Quecksilberchlorid lieferte einen Niederschlag, unlöslich im Ueberschuss, mit einem Gehalt von 2.56—3.28 pCt., im Mittel 2.89 pCt. Quecksilber; $(C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22})_4 + Hg.H_2$ verlangt 3.0 pCt. — g) Silbernitrat 10 pCt. lieferte nach den Bestimmungen von T. S. Bronson (durch directe Veraschung) in drei Serien nahe übereinstimmende Fällungen, mit 4.02—4.18 pCt., im Mittel 4.09 pCt. Silber, in einer vierten Serie 4.86—5.72 pCt. [5]).

II. Myosin wurde aus mit Wasser ausgewaschenem Rindfleisch bereitet durch Extraction mit 15 pCt. Ammoniumchloridlösung und Dialyse des Extracts. Zur Ausfällung der Metallverbindungen diente eine Lösung des Myosin in 5 pCt. Ammoniumchlorid. a) Kupferverbindungen. Durch Kupfersulfat oder Acetat wurde eine grünliche Fällung erhalten, welche an mässig starke Mineralsäuren das Kupfer abgiebt; in Essigsäure löst sie sich etwas, mehr in Ammoniak; sie quillt in Natriumhydrat oder Carbonat. Die Fällung wechselte

---

[1]) Vergl. auch Ritthausen und Pott, *Journ. f. prakt. Chem.*, N. F., 7, 361, 1873, sowie Mörner, *Upsala läkareförenings för handlingar* 12, 745, 1877.

[2]) *Lehrbuch der Chemie* 9, 43.

[3]) Ohne Abzug der unbedeutenden Asche; nur in einem Falle wurde 0.75 pCt. erhalten. Rose (*Ann. der Chemie* 28, 140, 1833) erhielt 2.79 resp. 2.88 pCt. Eisenoxyd.

[4]) Vergl. Kobalewsky, *diese Berichte* XIX, Ref. 43.

[5]) Vergl. O. Loew, *diese Berichte* XVII, Ref. 50.

in der Zusammensetzung; sie enthielt 0.72—2.53 pCt. Kupferoxyd plus Asche (0.25 pCt.), entsprechend im Mittel 1.17 pCt. Kupfer. In einzelnen Fällen enthielt dieselbe auch eine entsprechende Menge Schwefelsäure (1.63—1.73 pCt. SO_3). — b) Eisenchlorid lieferte in zwei Serien 1.69—2.70 pCt., im Mittel 2.29 pCt. Eisen haltende Fällungen, in einem Falle, wo es in grossem Ueberschuss zugesetzt wurde, war der Eisengehalt 4.29 resp. 4.38 pCt. — c) Zinksulfat gab Fällungen mit 0.57—1.02 pCt., im Mittel 0.72 pCt. Zink. — d) Nickelnitrat gab eine Fällung mit 4.7 pCt. Nickel; Kobaltnitrat eine solche mit 5.67—6.55 pCt. Cobalt. — e) Uranylnitrat lieferte Fällungen mit 6.51—9.24 pCt. Uran, im Mittel 7.49 pCt. — f) Mit Quecksilberchlorid wurden in zwei Serien erhalten durchschnitt- 1.99 resp. 2.87 pCt., im Mittel aller Bestimmungen 2.43 pCt. — Eine Uebereinstimmung zwischen den Verbindungen von Albumin und Myosin scheint nicht stattzufinden. Herter.

Einfluss einiger organischer und anorganischer Substanzen auf den Gaswechsel von R. H. Chittenden und G. W. Cummins (*Studies from the laboratory of physiological chemystry. Yale University* 2, 200—236). Verfasser experimentirten an Kaninchen, welche 3 und mehr Tage gehungert hatten. Dieselben befanden sich während je ½ Stunde dauernden Versuche in einer Glasglocke, durch welche ein gleichmässiger Luftstrom mittelst Aspiratoren unterhalten wurde; ⅔ der aspirirten Luft wurden durch Barytwasser geleitet und die hier absorbirte Kohlensäure durch Titriren bestimmt; die am Ende des Versuches in der Glocke zurückbleibende Kohlensäure wurde nicht dosirt. Die betreffenden Substanzen wurden in vertheilten Dosen während 2—3 Tagen subcutan oder per os eingeführt. Uranylnitrat steigerte langsam Kohlensäureausscheidung und Körpertemperatur; 1.175 g führten den Tod herbei. Kupfersulfat setzte beide herab; 0.130 g wirkten tödtlich. Arsenige Säure 0.035 g setzte die Kohlensäureausscheidung herab, anscheinend ohne Störung der Gesundheit. Antimonkaliumtartrat setzte zu 0.055 resp. 0.082 g Kohlensäureausscheidung und Temperatur bedeutend herab; die Thiere starben. Morphinsulfat in narkotisirender Menge (0.525 resp. 0.100 g) setzte beide Factoren herab. Chininsulfat in grossen Dosen (2.600 g im Ganzen) verringerte die Kohlensäureausscheidung in ausgesprochener Weise erst unmittelbar vor dem Tode; kleinere Mengen, 1.575, 0.150, 0.083 g bewirkten eine mässige Herabsetzung der Kohlensäureausscheidung bei sehr geringer Beeinflussung der Temperatur. Cinchonidinsulfat[1]) 1.575 g, welches den Tod unter Convulsionen

[1]) Vergl. Chittenden und Whitehouse, *Tranactions Connecticut Academy* 7, 1885.

herbeiführte, steigerte die Temperatur bei Herabsetzung der Kohlensäureausscheidung. Antipyrin 5.4 g setzte die Temperatur bis kurz vor dem Tode nur um wenige Zehntel Grad herab und übte keinen deutlichen Einfluss auf die Kohlensäureausscheidung. Herter.

Methode zur volumetrischen Bestimmung des Harnstoffs von Giacomo Campari (*Ann. di chim. e di farmacol.* 4. Serie, 5, 156—160). In einem Kolben wurden 20 ccm einer 10procentigen Kaliumnitritlösung, 20 ccm Urin (oder einer anderen Harnstofflösung) und 2 ccm Schwefelsäure 5 pCt. vorsichtig erwärmt, so dass die sich entwickelnden Gase (Kohlensäure und Stickstoff) langsam durch das im Stopfen des Kolbens angebrachte erst aufwärts, dann abwärts gebogene Rohr entweichen und die Kohlensäure vollständig in den vorgelegten 110 ccm Kalkwasser absorbirt wird[1]). Dann werden in 10 ccm des letzteren unter Zusatz von alkoholischem Phenolphtalein das nicht durch CO_2 gebundene Calciumoxyd mit Oxalsäure (3.15 g im Liter) titrirt, die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter mit 0.0165 multiplicirt und das Product von 0.15 abgezogen; die Differenz ergiebt die Menge das in den 2 ccm der Harnstofflösung enthaltenen Harnstoff. Controlbestimmungen in einer Harnstofflösung mit 25 g im Liter ergaben 24.70—25.10; im Urin lieferte die neue Methode Werthe, die um 0.15—0.35 g pro Liter höher waren, als die nach Liebig erhaltenen. Eine beigefügte Tabelle dient dazu, jede Rechnung zu ersparen. Herter.

Ueber den Einfluss der Polymerie auf die physiologische Wirkung der Körper. II. Ueber die physiologische Wirkung des Aethylaldehyd und seiner Polymeren von F. Coppola (*Ann. di chim. e di farmacol.*, Ser., 5, 140—156). Verfasser hat seine, hauptsächlich an Fröschen ausgeführten Untersuchungen fortgesetzt (I. behandelte das Trioxymethylen, ibid. 4, 325). Das Aldehyd C_2H_4O ruft zu 0.01 g nach einem Stadium der Aufregung eine vollständige Anästhesie hervor, welche schnell vorübergeht, da der schon bei 20.8° siedende, mit Wasser mischbare Körper schnell durch die Lungen ausgeschieden wird[2]). Das Paraldehyd $(C_2H_4O)_3$, bei 124° siedend, in 8 Theilen Wasser löslich, ist weniger wirksam. 0.03 g verursachen eine leichte Narkose, auf die 2—3fache Dose folgt eine lang an-

[1]) 1 ccm Kalkwasser soll nach Pavesi und Rotondi 0.001273 g Calciumoxyd, die vorgelegten 110 ccm also 0.14003 g CaO, entsprechend 0.15 g Harnstoff, enthalten.

[2]) In Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Albertoni und Lussana an Warmblütern, *Sperimentale* 1874.

dauernde Anästhesie[1]). Das in Wasser unlösliche feste Metaldehyd $(C_2H_4O)_n$ wird langsam resorbirt; es wirkt nicht lähmend, sondern erhöht die Reflexerregbarkeit.

Herter.

Experimentaluntersuchungen über die Giftigkeit des Bismuth von P. Dalché und Ed. Villejean (*Arch. gén. de méd.*, 7. Ser., 20, 129—141). In neuerer Zeit sind öfter Vergiftungen beobachtet bei Anwendung von basischem Wismuthnitrat zu Wundverbänden[2]). Es handelt sich hier nicht um eine Wirkung unreiner Präparate (enthaltend Arsen, Antimon, Blei etc.) sondern auch reiner Bismuthsalze, welche Nephritis, Stomatitis mit violettbraunem Saum am Zahnfleisch und Enteritis mit Diarrhoe hervorrufen, entsprechend den Orten, an welchen das resorbirte Bismuth ausgeschieden wird. Verfasser konnten durch subcutane Injection von möglichst neutralem Bismuthnitrat bei Thieren dieselben Erscheinungen hervorrufen; das Metall ging in Urin und Fäces über. Bei einem Hund, welcher subcutan vergiftet worden war, wurde das Metall in den Organen bestimmt. Die Theile wurden nach G. Pouchet mit concentrirter Salpetersäure und Kaliumbisulfat behandelt; durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bei höherer Temperatur wurde die Zerstörung der organischen Substanzen vervollständigt. Aus der erhaltenen Lösung wurde das Bismuth durch Schwefelwasserstoff gefällt, das erhaltene Sulfid in Chlorid verwandelt und das aus der Lösung des letzteren in Riche's elektrolytischem Apparat auf dem negativen Pol niedergeschlagene Metall gewogen. In den Speicheldrüsen (15 g) fanden sich 5 mg, in je 15 g Milz, Niere und Leber $9^1/_2$, $6^1/_3$ und 2 mg Bismuthoxyd. Per os aufgenommen führt das basische Nitrat nicht zu Vergiftungen wegen seiner geringen Löslichkeit, doch haben Ritter und Dubinsky die theilweise Resorption constatirt, letzterer auch seine Ausscheidung durch die Speicheldrüsen. Das lösliche Bismuthammoniumcitrat wirkt auch innerlich gewonnen giftig (Lebedeff und Stefanowitsch).

Herter.

Ob der thierische Organismus das Jodkalium zerlegt? von G. Gaglio (*Lo Sperimentale* 60, 18—30). Ausgehend von der Beobachtung, dass Kohlenoxyd und Oxalsäure der Oxydation im Thierkörper entgehen (*diese Berichte* XIX, Ref. 389) bestreitet Gaglio auch

---

[1]) Das Trioxymethylen wirkt in kleineren Dosen ähnlich dem Paraldehyd, gröfsere Dosen tödten durch Herzstillstand, ohne das Anästhesie eintritt.

[2]) F. Brun. *Des accidents imputables à l'emploi chirurgical des antiseptiques.* Thève, Paris 1886; P. Dalché, *Bull. de la soc. de méd. lég. juillet* 1886.

oxydative Zerlegung von Jodkalium[1]) im Organismus. Binz zeigte, dass Jodkalium durch den Saft z. B. von Lactuca sativa nicht nur in Gegenwart von Mineralsäure zerlegt wird (Schönbein), sondern dass auch bei Ersetzung derselben durch Kohlensäure Stärkekleister gebläut wird. Gaglio beobachtete nun, dass nur die grünen Theile der Pflanze diese Wirkung üben, nicht die chlorophyllfreien Theile; auch wird durch die letzteren Guajactinctur bedeutend weniger stark gebläut als durch die ersteren. Dass es sich hier um Lebenserscheinungen handelt, geht daraus hervor, dass dieselben nach dem Sieden (Binz) sowie nach dem Walken (Gaglio) nicht mehr beobachtet werden. Eine Bläuung von Jodkalium — oder Jodnatriumstärkekleister durch thierische Theile (todte Theile vom Hund oder lebende Gewebe vom Frosche konnte Gaglio nicht constatiren, auch wenn Kohlensäure durch die Gemische geleitet wurde oder wenn die Froschmuskeln durch Tetanisirung angesäuert worden waren. Auch wenn lebenden Kaninchen zugleich mit dem Jodkalium als Sauerstoffüberträger Terpentinöl eingespritzt wurde, konnte in den Organen des getödteten Thieres freies Jod nicht aufgefunden werden. Die Reizerscheinungen, welche bei Jodkaliumgebrauch an der Oberfläche von Schleimhäuten auftreten, erklärt Verfasser mit den Autoren durch Freiwerden von Jod, hält dasselbe aber nicht für bedingt durch einen Lebensprocess oder durch Ozonbildung bei der Verdampfung (Buchheim), sondern vergleicht es mit der spontanen allmälichen Zersetzung von Jodkaliumlösungen. Hetter.

Versuche über die stündliche Curve des Harnstoffs und die Bestimmung des Gesammtstickstoffs im Urin von Gley und Ch. Richet (*Compt. rend. soc. biolog.* 1887, 377—385). Verfasser machten bei möglichst gleichmässiger Diät an sich selbst während dreier Tage zahlreiche Bestimmungen im Urin; dieselben betrafen Harnmenge, Harnstoff (mittelst Hypobromit), Gesammtstickstoff (nach Gley und Richet[2])) und Extractivstoffe (bestimmt

[1]) Binz, *Neues Repert. des Pharm.* **28**, 8; *Arch. f. pathol. Anat.* **62**, 124.

[2]) Gley und Richet (*Compt. rend. soc. biolog.* 1885, 136) führen mittelst Schwefelsäure nach Kjeldahl den Stickstoff des Harns in Ammoniak über und bestimmen das letztere mit Hypobromit, indem sie den Ueberschuss des letzteren mittelst Zinnchlorür in Salzsäure titriren, mit Jodkalium als Indicator. Die Zinnlösung wird auf eine Ammoniumsalzlösung von bekanntem Gehalt gestellt, darauf wird eine vorläufige Titrirung der zu analysirenden Lösung vorgenommen und dann eine zweite definitive; die letztere muss mit eben so viel Ammoniak vorgenommen werden, als in dem zur Titerstellung verwendeten Volum der Ammoniumsalzlösung enthalten war; die Concentration hat dagegen keinen Einfluss auf die Resultate. Das Verfahren kann zur Stickstoffbestimmung in den meisten Substanzen dienen.

durch Titrirung mit saurem Bromwasser, nach welcher die Menge des zur Oxydation derselben erforderlichen Sauerstoffs berechnet wurde). Uebereinstimmend mit Richet's früheren Beobachtungen[1]) fanden Verfasser, dass die nach der Mahlzeit eintretende Harnfluth nach einer Stunde ihr Maximum erreicht und binnen 2 Stunden vorübergeht; bei den loc. cit. referirten, im Sommer vorgenommenen Versuchen war der Einfluss der Getränke auf die Harnmenge stärker ausgesprochen, als bei den vorliegenden Winterversuchen. Die mittlere 24stündige Harnmenge war bei Gley 1205, bei Richet 1360. Der Gehalt an Harnstoff betrug 33.3 bis 10.0 g, im Mittel 23 g pro Liter[2]), die 24stündige Ausscheidung bei Gley (58 kg) 28.90 g, bei Richet (70 kg) 29.18 g, das stündliche Mittel 1.204 resp. 1.216 g. Die Curven des Harnstoffs und des Gesammtstickstoffs laufen nahezu parallel; durchschnittlich wurden im Harnstoff 13.65 g Stickstoff ausgeschieden, im Ganzen 17.22 g. Die stündlichen Werthe des Gesammtstickstoffs betrugen 0.625—0.732, die des Harnstoffstickstoffs 0.492—0.638 g. Der Einfluss der Mahlzeit macht sich hier 5—7 Stunden lang geltend. Für die Oxydation der Extractivstoffe waren täglich im Durchschnitt 0.638 resp. 0.671 g Sauerstoff erforderlich. Die stündliche Curve war im wesentlichen der Harnstoffcurve parallel. Herter.

Physiologische Wirkung der bei unvollständiger Verbrennung des Leuchtgases gebildeten Gase von N. Gréhant (*Compt. rend. soc. biolog.* 1887, 779—780). Ein Hund mit 19.5 pCt. Sauerstoff und 44.2 g Kohlensäure im arteriellen Blut wurde in einem 12 cbm haltenden Raum gebracht, in dem seit 40 Minuten ein eingeschlagener Bunsenbrenner brannte. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden zeigte das stark afficirte Thier nur 6 pCt. Sauerstoff neben 30.3 pCt. Kohlensäure im Blut. Durch Erhitzen des ausgepumpten Blutes mit Eisessig auf 80° wurden 20 pCt. Kohlenoxyd ausgetrieben, absorbirbar durch Kupferchlorür in Salzsäure. Herter.

Ueber die Weyl'sche Kreatininreaction von J. Guareschi (*Ann. di chim. e di farmacol.*, 4. Ser., 5, 195—197). Guareschi beobachte, dass die Weyl'sche Kreatininreaction (*diese Berichte* XI, 2175; XIII, 822) auch verwandten Substanzen zukommt, welche die Gruppe $-CH_2-CO-$ gebunden an 2 Atome Stickstoff enthalten. Die Rothfärbung wird am besten erhalten, wenn zu der wässrigen Lösung der Substanz einige Tropfen Nitroprussidnatrium 10 pCt. und dann einige Tropfen Natriumcarbonat (oder Natriumhydrat) 10 pCt. gegeben werden; beim Kochen mit überschüssiger Essigsäure geht

[1]) *ibid.*, pag. 563.
[2]) Vergl. Ledé, *Thèse*, Paris 1879, 22.

die Farbe in Blau über. Hydantoïn giebt die Reaction, ebenso Thiohydantoïn und Methylhydantoïn und zwar noch in einer Verdünnung 1:40000. Schmilzt man Harnstoff oder Sulfoharnstoff mit einer Amidosäure zusammen, welche ein Hydantoïn bildet, z. B. mit Glycocoll, Sarkosin, Alanin, so giebt das Product die Reaction. Substanzen, welche die Gruppe NH= enthalten, Guanin, Guanidin, Allantoïn, Succinimid u. s. w. geben die Reaction nicht. Es reagiren in gleicher Weise wie Kreatinin Aceton und Acetessigäther, welche durch ihre Flüchtigkeit leicht zu unterscheiden sind. Herter.

Ueber den Einfluss der Bäder auf die Schnelligkeit der Reduction des Oxyhämoglobin und den Gehalt des Blutes an Oxyhämoglobin von A. Hénocque (*Compt. rend. soc. biolog.* 1887, 678—683). Mittels seines spectroskopischen Verfahrens (*diese Berichte* XIX, Ref. 25) verfolgte Verfasser die bei Abkühlung des Daumens eintretende Verlangsamung der Reduction des Oxyhämoglobin im Nagelglied und die darauf folgende Beschleunigung der Reduction und Erhöhung der »Activität der Reduction« (loc. cit.). Eintauchen in warmes Wasser beschleunigt die Reduction und erhöht die Activität derselben. Ein 30 Minuten dauerndes Vollbad von 34° erhöhte die Activität der Reduction von 0.8 auf 1.2 resp. 1.0. Die warmen Bäder von Salies de Béarn mit 250 g Salz (Chlornatrium-, Brom- und Jodsalze u. s. w.) im Liter verlangsamten gewöhnlich die Reduction, während sie bei Verdünnung mit ¾ Wasser dieselbe in der Regel beschleunigten. Warme Schwimmbäder, welche die Körpertemperatur steigerten, beschleunigten die Reduction, ebenso warme oder kalte Douchen. Herter.

Ueber die Wirkung der Jod und Brom haltenden Chlornatriumwässer auf den Oxyhämoglobingehalt des Blutes, auf die Activität der Reduction des Oxyhämoglobin in den Geweben, auf die Respiration und den Puls von Ch. Lejard (*Compt. rend. soc. biolog.* 1887, 736—739). Verfasser bestätigt und ergänzt obige Mittheilungen von Hénocque. Die Bestimmungen des Oxyhämoglobingehalts im Blut ergaben im Allgemeinen nichts für die verschiedenen Krankheiten characteristisches. Herter.

Ueber die Localisation von Baryum im Organismus nach chemischer Intoxication durch ein Baryumsalz von G. Linossier (*Compt. rend. soc. de biologie* 1887, 122—123). Nachdem Cyon gefunden, dass die Baryumsalze nicht mechanisch durch Anhäufung von Sulfat schädlich wirken (Onsum), veröffentlichte Neumann (*diese Berichte* XIX, Ref. 459) einschlägige Versuche. Die Resultate Linossier's stimmen mit den letzteren nicht überein. Ein Kanin-

eben erhielt mit der Nahrung von 0.5—1.5 g steigende Tagesdosen von Baryumcarbonat, im Ganzen 30, mit Unterbrechungen bei ausgesprochenen Vergiftungssymptomen; dann wurde das Thier getödtet, die Organe verascht, die Asche mit Kaliumnatriumcarbonat geschmolzen und das abgeschiedene Baryumcarbonat in Form von Sulfat gewogen. In allen Organen wurde Baryum gefunden, in Lungen, Muskeln, Herz nur Spuren, mehr in Leber, Niere, Hirn, Rückenmark; in Uebereinstimmung mit den Autoren fand Linossier in den Knochen am meisten, bis 0.56 pCt. der Asche der Wirbel.

Herter.

Analytische Chemie.

Bemerkung zu Chatard's Methode der Bestimmung kleiner Mengen Mangan von T. E. Thorpe und F. E. Hambly (*Chem. Soc.* 1888, 182—183). Dieses Verfahren giebt zuverlässige Ergebnisse mit 0.004—0.008 g Mangan; es ist nicht mehr anwendbar, wenn mehr als 0.1 g Mangan in Lösung ist. Das Verfahren wird am besten in folgender Weise ausgeführt: Zu der Manganlösung, welche frei von Chlor sein muss und nicht mehr als 25 ccm ausmachen soll, werden 5 ccm concentrirte Salpetersäure, 2—3 g Bleihyperoxyd und 10—20 ccm verdünnte Schwefelsäure, 1 Th. Säure auf 2 Th. Wasser, gegeben. Man koche etwa vier Minuten gelinde, spüle die Wände der Flasche mit heissem Wasser und koche noch eine halbe Minute länger. Nachdem das Bleisulfat und der Ueberschuss des Hyperoxydes sich abgesetzt hat, filtrire man mit Hülfe einer Filtrirpumpe durch einen Pfropfen Asbest, welcher vorher geglüht und mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen wurde. Der Rückstand in der Flasche wird durch Decantation mit heissem Wasser gewaschen, das klare Filtrat auf 60° erwärmt und mit Ammoniumoxalat, $^1/_{10}$ normal, titrirt. Der Zusatz von Schwefelsäure geschieht in der Absicht, die Permanganatlösung bleifrei zu erhalten und somit die gegen Ende der Titration mit Ammoniumoxalat eintretende Fällung von Bleicarbonat zu verhindern.

Schertel.

Trichtergestell zum Trocknen der Niederschläge im Trichter von Victor Meurer (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* XXVI, 614). Es wird ein aus Glasstäben und Glasröhren zusammengebogener Apparat abgebildet, in welchem die Trichter auf zwei parallelen Glasröhren ruhen.

F. Mylius.

Analysen reiner 1885er Weine aus Elsass-Lothringen von Carl Amthor (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* XXVI, 610—611). Das Verhältniss von Alkohol zu Glycerin schwankt von 100: 13.2 bis 100: 7.3. Nach Abzug der Gesammtsäure von Extract bleibt im Maximum 1.8625 (g in 100 ccm), im Minimum 0.9685, nach Abzug der freien Säure 1.9826 und 1.0621. Das Verhältniss von Asche zu Extract schwankt von 1 : 8.38 bis 1 : 12.63; das der Phosphorsäure zur Asche von 1 : 5.33 bis 1 : 9.81. In Betreff der einzelnen Daten ist die Tabelle des Originals zu vergleichen. F. Myllus.

Ein Apparat zur Bestimmung der Salpetersäure von Kratschmer (*Zeitschrift für analyt. Chem.* XXVI, 608—610). Es wird eine Modification des Apparates von F. Schulze beschrieben, bei welcher die Eisenchlorürlösung mit Hülfe eines Tropftrichters in den Kolben geführt wird. Quetschhähne sind vermieden. Die Gefahr des Zurücksteigens der Sperrflüssigkeit liegt daher bei diesem Apparat näher als bei dem sonst gebräuchlichen. F. Myllus.

Ueber den Nachweis der Salpetersäure im Bromwasser. Zur Wasseranalyse von Otto Binder (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* XXVI, 605—607). Es wird an Stelle von grösseren Zinkstücken die Verwendung von Zinkstaub für den auf der Bildung von Jodstärke beruhenden Nachweis der Salpetersäure empfohlen. Wenn Wasser in einer Schale über der freien Gasflamme verdampft wird, so kann sich darin, aus dem Schwefelgehalt des Leuchtgases stammend, soviel Schwefelsäure ansammeln, dass die Menge derselben mehrere Centigramme auf ein Liter beträgt. F. Myllus.

Indirecte Bestimmung der Alkalien, insbesondere bei Gegenwart von Lithion von K. Kraut (*Zeitschr. für analyt. Chem.* XXVI, 604—605). Die vorgeschlagene Methode besteht darin, dass man die Alkalien in salpetersaure Salze überführt, als solche wägt und den Gehalt an Salpetersäure durch Glühen mit Kieselsäure bestimmt. Chloride können in Nitrate übergeführt werden, indem man ihre Lösung mit Silbernitrat fällt, filtrirt und das Filtrat durch Blausäure vom Silber befreit. Liegen Phosphate vor, so ist zur Entfernung der Phosphorsäure eine Behandlung mit Silbernitrat und Silberoxyd nothwendig. Bei Sulfaten, welche Lithion enthalten, ist die Methode nicht anwendbar. F. Myllus.

Ueber quantitative Bestimmung des Antimons, gegründet auf die Leichtlöslichkeit des hydratischen Antimonsulfids in schwefelreicherem Ammoniumsulfid von F. Muck (*Zeitschr. für analyt. Chem.* XXVI, 600—602). Der Aufsatz enthält nichts Neues. Das Schwefelammonium wird nur benutzt, das Schwefelantimon vom Filter zu entfernen. F. Myllus.

Zur hygienischen Luftanalyse von Klas Soldin (*Zeitschr. f. analyt. Chemie* XXVI, 592 — 598). Die Abhandlung enthält die ausführliche Beschreibung eines nach dem von Petterson angegebenem Princip construirten Apparates, zu dessen Verständniss die beigefügte Zeichnung nothwendig ist. Mit Hülfe dieses Apparates wird in 50 bis 150 ccm Luft die Kohlensäure bestimmt. F. Mylius.

Zur Bestimmung des Stickstoffs nach der Methode von Kjeldahl von Leop. Lenz (*Zeitschr. f. analyt. Chemie* XXVI, 590 bis 592). Es wurden vergleichende Versuche angestellt zur Erkenntniss der Fehler, welche durch den Verzicht auf die Anwendung des Kaliumpermanganats bedingt werden. Versuchsobjecte waren eiweisshaltige Thier- und Pflanzenstoffe. Die unter Anwendung von Kaliumpermanganat erhaltenen Werthe des Ammoniaks waren in jedem Fall höher als die nur mit Schwefelsäure erhaltenen, jedoch sind die Unterschiede sehr gering. F. Mylius.

Zur Elementaranalyse leicht flüchtiger Kohlenstoffverbindungen von G. Kassner (*Zeitschr. f. analyt. Chemie* XXVI, 588—590). Es wird empfohlen, den Theil des Verbrennungsrohrs, welches zur Aufnahme des mit der Flüssigkeit gefüllten Kügelchens bestimmt ist, in einem stumpfen Winkel aufzubiegen, damit er mit dem heissen Ofen nicht direct in Berührung kommt; die Analyse muss dann mit Hülfe eines Sauerstoffstromes vorgenommen werden. — Für halogenhaltige Verbindungen wird an Stelle des Silberbleches- oder -Drahtes die Anwendung von Silberasbest vorgeschlagen, welchen man durch Schütteln von Asbest mit fein vertheiltem Silber herstellen kann. Um das Präparat nach der Benutzung wieder gebrauchsfähig zu machen, bedarf es des Ausglühens in arsen- und antimonfreiem Wasserstoffgase. F. Mylius.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure von A. Isbert und A. Stutzer (*Zeitschr. f. analyt. Chemie* XXVI, 583—587). Die Verfasser haben gefunden, dass sich die Phosphorsäure in befriedigender Weise bestimmen lässt, wenn man in dem Molybdänniederschlage den Inhalt an Ammoniak durch Destillation mit Natronlauge und Titration mit Schwefelsäure resp. Barytwasser ermittelt. (Siehe *diese Berichte* XX, 342 R.). Nach den Belegzahlen zu urtheilen, ist die Methode kaum weniger scharf als die gewichtsanalytische Methode nach der Ueberführung in den Magnesiumniederschlag; der letzteren wird jedoch von den Verfassern für sehr genaue Bestimmungen der Vorzug gegeben. Für die Berechnung kommt in Betracht, dass der Niederschlag auf 1 Mol. Phosphorsäure 3 Mol. Ammoniak enthält, während der Gehalt an Molybdänsäure verkocht. Es ist gebräuchlich, das Auswaschen des Molybdänniederschlages mit Ammoniummolybdat- oder Ammonium-

nitratlösung vorzunehmen; die Verfasser machen darauf aufmerksam, dass das Auswaschen ohne merklichen Verlust mit kaltem Wasser geschehen kann, wodurch ein etwaiger Gehalt der Kieselsäureverbindung entfernt wird. Es sei hier daran erinnert, dass bei der Bestimmung kleiner Mengen von Ammoniak der Alkaligehalt des Glases zu merklichen Fehlern führen kann. (Vergl. *diese Berichte* XVII, 34).

F. Mylius.

Die Jodidbeschläge vor dem Löthrohr von Wheeler & Luedeking (*Zeitschr. f. analyt. Chemie* XXVI, 602—604). Als neues Reagens bei der Löthrohranalyse wird Jodschwefel angewandt, welchen man durch Zusammenschmelzen von 4 Theilen Jod mit 6 Theilen Schwefel herstellt. »Man mischt die zu verwendende Substanz mit etwa der gleichen Menge Jodschwefel und erhitzt in der oxydirenden Flamme des Löthrohrs auf den Plaster of Paris-Täfelchen ganz wie bei der gewöhnlichen Löthrohrprobe. Es entstehen dann die Jodidbeschläge in ihren charakteristischen Farben als Anflüge.« (Vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 299.)

F. Mylius

Zur Gerbstoffbestimmung von F. Gantter (*Zeitschr. f. analyt. Chemie* XXVI, 680—682). Vor nicht langer Zeit wurde der Vorschlag gemacht, bei der Löwenthal-Schroeder'schen Methode der Gerbstoffbestimmung an Stelle von Hautpulver essigsaures Eisenoxyd zu verwenden; der Verfasser hat das neue Verfahren mit dem älteren verglichen und gefunden, dass das erstere im Durchschnitt niedrigere Werthe ergiebt als das letztere; die Differenz beträgt bis zu 11. Procent der angewandten Substanz.

F. Mylius.

Die gewichtsanalytische Bestimmung von Trockensubstanz und Fett in Milch und Butter unter Anwendung von Holzstoff von F. Gantter (*Zeitschr. f. analyt. Chemie* XXVI, 677—680). An Stelle der in neuerer Zeit zum Aufsaugen der einzutrocknenden Milch verwendeten Papiermasse wird zweckmässig Holzstoff benutzt, der sogen. Sulfitstoff der Papierfabriken. Auf 5—6 g Milch verwendet man 2 g Holzstoff. Die Dauer des Eindampfens und Trocknens beträgt 2—3 Stunden. Zur Fettbestimmung genügt eine zweistündige Extraction.

F. Mylius.

Bemerkungen über das Congoroth als Index insonderheit in Rücksicht auf den Harn von Ernst Brücke (*Monatsh. f. Chemie* 8, 682—637). Eignet sich nicht für einen Auszug.

Gabriel.

Ueber eine einfache und praktische Methode, Verunreinigungen im Sprit nachzuweisen von L. Godefroy (*Compt. rend.* 106, 1018—1020). 6—7 cc des betreffenden Alkohols werden mit 1 Tropfen reinen krystallisirbaren Benzols vermischt und dann mit 6—7 ccm reiner Schwefelsäure von 660° durchgeschüttelt; Bestandtheile

des Vorlaufs geben sich hierbei durch hellbraune bis schwarze Färbung zu erkennen; Bestandtheile des Nachlaufs werden an einer Braunfärbung mit grüner Fluorescenz erkannt, welche nach 2—3 Min. eintritt, nachdem man die Mischung einige Augenblicke hindurch aufgekocht hat.

Gabriel.

Verfälschungen des Olivenöls gaben sich nach R. Brullé (*Compt. rend.* 106, 1017—1018), vorausgesetzt, dass sie mindestens 5 pCt. betragen und aus Samenölen bestehen, durch bernsteingelbe resp. dunkelorange Färbung zu erkennen, wenn man 10 ccm des fraglichen Oels mit 2 ccm Salpetersäure und 0.1 g trockenem Albuminpulver kocht; reines Olivenöl zeigt unter diesen Umständen ein schwachgrünliches Gelb.

Gabriel.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 8. Mai 1888.

Apparate. S. Elster in Berlin. Vergleichskörper für Lichtmessungen. (D. P. 42960 vom 28. August 1887, Kl. 42.) Dieses neue Photometer besteht aus zwei parallelepipedischen Stücken eines gleichmässig durchscheinenden Materials, wie Wachs, Stearin, Glycerin u. s. w., welche die Eigenschaft haben, auffallendes Licht in ihrem Inneren allseitig zu verbreiten. Zwischen die breiten Seiten der beiden Stücke ist ein undurchsichtiges spiegelndes Metallblatt eingelegt. Die zu vergleichenden Lichtquellen senden die eine von rechts, die andere von links ihr Licht auf die breiten Seiten des Photometers und erhellen je nach ihrer Lichtstärke die Hälften desselben verschieden. Dem Beobachter, welcher senkrecht zur Richtung der Lichtstrahlen auf die neben einander stehenden schmalen Seiten der beiden Photometerhälften sieht, erscheinen diese Schmalseiten nur dann gleich hell, wenn die Breitseiten gleiche Beleuchtung erhalten.

C. Gerhardt in Bonn. Glashahnverschluss für Büretten und chemische Apparate. (D. P. 43090 vom 11. October 1887, Kl. 42.) Dieser Glashahn besteht aus zwei Röhren, welche quer zur Rohrrichtung mit aufeinander geschliffenen und mit je einer Oeffnung versehenen ebenen Glasplatten verschlossen sind und behufs Erzielung eines vollkommen Verschlusses durch Spiralfedern fest an ein-

ander gedrückt werden. Durch geringe Drehung einer der beiden Röhren, z. B. der mit Ausflussspitze versehenen, werden die Oeffnungen der Glasplatten auf einander gebracht, so dass die Flüssigkeit in vollem Strahl oder in einzelnen Tropfen ausfliessen kann.

A. L. Rousse in Fontenay-le-Comte, Vendée, Frankreich. Milchwaage. (D. P. 42964 vom 14. October 1887, Kl. 42.) Diese Milchwaage ist ein aräometerartiges Instrument, welches an seinem Halse eine empirische Skala von 0—50 Theilstrichen und auf demselben einen oben offenen kleinen Ballon trägt. In letzteren werden 5 ccm der zu wägenden Milch eingefüllt, worauf die Milchwaage in ein Gefäss von ungefähr 1 L Inhalt destillirten Wassers bis zum Theilstrich 50 eingetaucht wird. In das Wassergefäss taucht ferner ein Thermometer zur Feststellung der Wassertemperatur. Nachdem die Milchwaage zur Ruhe gekommen ist, giebt die Angabe der Skala und des Thermometers die Dichtigkeit der Milch bei der während des Versuches herrschenden Temperatur an.

J. W. Hyatt in Newark, Essex, New-Jersey, V. St. A. Verfahren zur Reinigung von Filtern mit festwandigen Filterzellen. (D. P. 43039 vom 14. Juni 1887, Kl. 85.) Die festwandigen Filterzellen werden in einem geschlossenen Filtrirgefäss in Sand gebettet; die zu filtrirende Flüssigkeit wird von unten in den Sand eingedrückt, so dass dieselbe die Filterzellen von aussen nach innen durchdringt. Ein Theil der Flüssigkeit wird oberhalb des Sandes wieder abgesaugt, so dass hierdurch der Sand in Bewegung erhalten wird und die äusseren Flächen der Filterzellen abscheuert.

Glas. H. Lenfant in Paris. Neuerung in dem Verfahren zur Herstellung von Brillengläsern. (D. P. 42569 vom 23. Juni 1887, Kl. 32.) Brillengläser und andere optische Glasgegenstände werden aus vielflächigen, in Formen geblasenen Hohlglaskörpern hergestellt, deren gebogene und grade Flächen der einen Fläche des herzustellenden Gegenstandes entsprechen, ohne dass zu ihrer Formgebung eine nochmalige Erweichung der Glasmasse nöthig ist.

J. Fahdt in Dresden. Neuerung in der Herstellung von Pressglasgegenständen. (D. P. 42892 vom 16. Februar 1887, Kl. 32.) Die bei der Herstellung von Pressglasgegenständen, welche eine im Verhältniss zur Mundöffnung erweiterte Innenhöhlung haben, zu verwendenden Kerne sollen aus Gyps, plastischer Kohle, Metalllegirung, Kalk oder Kreide gefertigt werden, um dieselben hinterher durch Zertrümmern, Verbrennen, Schmelzen oder Auflösen entfernen zu können. Der Kern ist mit einem heb- und senkbaren Halter versehen, zu dessen Hebung und Senkung wieder ein verschiebbarer gebogener Riegel dient.

A. Romberg-Nisard in Paris. Verfahren zum Verbinden von Glas, Porcellan und Marmor mit Metall. (D. P. 43113 vom 7. Juni 1887, Kl. 32.) Die mit dem Metall zu verbindende Stelle des Glases wird auf die in der Spiegelfabrikation bekannte Weise versilbert, galvanisch mit Kupfer überzogen, worauf das Metall mit Zinnlegirung auf das Kupfer aufgelöthet wird. An Stelle des Silberüberzuges kann auch zunächst ein solcher von Platin, z. B. durch Erhitzen des mit Platinchlorür überzogenen Glases erzeugt werden; ist der letztere fest aufgetragen, so kann die Löthung mit Fortlassung der galvanischen Verkupferung direct auf dem Platin bewirkt werden. In gleicher Weise verfährt man beim Verbinden von Marmor oder Porcellan mit Metall.

Sprengstoffe. J. Macnab in London. Sprengstoffpatrone. (D. P. 42743 vom 4. Juni 1887, Kl. 78.) Die Ladung dieser Patrone besteht aus flüssiger Kohlensäure oder flüssigem Ammoniak, Dynamit, Tonit oder Schiessbaumwolle, Wasser und Thon in von einander getrennten Abtheilungen.

J. M. Levin in Paris. Verfahren zur Herstellung eines nitroglycerin- und dinitrocellulosehaltigen Sprengstoffes. (D. P. 42893 vom 9. März 1887, Kl. 78.) Die Sprengstoffmischung besteht aus 75 Theilen Dinitrocellulose, 5 Theilen Nitroglycerin, 6 Theilen Schiffspech oder Erdpech, 2 Theilen Harz, 5 Theilen Schwefel und 7 Theilen Holzmehl oder Dextrin.

Brenn- und Leuchtstoffe. Aerated Fuel Company in Springfield, Hampden County, Mass. V. S. A. Feuerung für zerstäubte flüssige Brennstoffe. (D. P. 42690 vom 6. Juli 1887, Kl. 24.) Das zerstäubte flüssige Brennmaterial wird aus einem Behälter mittelst einer Dampfluftpumpe und Düsenrohren auf die den Dampfkessel bildenden Rohre gespritzt, wo es an einer Lampenflamme zur Entzündung gebracht wird. Uebersteigt der Dampfdruck im Röhrenkessel einen bestimmten Betrag, so wird durch ein Ventil die Dampfzufuhr zu der Dampfluftpumpe abgesperrt und letztere ausser Betrieb gesetzt, wodurch die Zufuhr von Brennmaterial unterbrochen wird. Bei fallendem Dampfdruck wird bei bestimmter Höhe desselben das Dampfventil wieder geöffnet, die Luftpumpe in Thätigkeit gesetzt und weitere Brennmaterialzufuhr bewirkt.

H. Brinsley Sheridan und E. Rawlings in London. Neuerung an Apparaten zur Erzeugung von Gas. (D. P. 42339 vom 13. April 1887, Kl. 26.) In einer mit Kolben versehenen, von aussen durch Gasbrenner geheizten Retorte wird Gasolin verdampft, wodurch der Kolben nach unten gedrückt wird, bis das dampfförmige Gasolin durch daselbst befindliche seitliche Oeffnungen der Retorte

nach einer geschlossenen Kammer entweichen kann, in welche ausserdem von diesem Augenblick an Luft mittelst einer Luftpumpe gedrückt wird; aus dieser Kammer wird das brennbare Gasgemenge nach Bedarf zu seiner Verwendungsstelle geleitet. Durch die Abnahme der Gasmenge in der Mischkammer wird automatisch die Zurückführung des Kolbens in der Verdampfretorte und die Zuführung frischen Gasolins nach derselben bewirkt.

H. Güttler in Reichenstein in Schlesien. Verfahren zur Herstellung, zum Löschen und Kühlen von Kohle, vornehmlich zum Zwecke der Fabrikation von Schiess- und Spreng-Präparaten. (D. P. 42470 vom 12. Mai 1887, Kl. 10.) Zur Herstellung einer zu Schiess- und Sprengpräparaten geeigneten Kohle wird die Verkohlung selbst wie das Löschen und Kühlen der fertigen Kohle durch entsprechend heisse bezw. kalte Gase (Kohlensäure, Kalkofengase u. s. w.), welche gegen den zu verkohlenden Stoff indifferent sind, bewirkt. Die Verkohlung geschieht in einem in einer Muffel eingeschlossenen Cylinder, welcher das zu verkohlende Material in einer Trommel eingeschlossen enthält. Die letztere Einrichtung gestattet auch die Gewinnung der Destillationsgase und die Erwärmung der Trommel von aussen während der Verkohlung, sowie die Zuleitung von kalter Luft nach stattgehabter Verkohlung.

H. Langen in Frankenthal, Pfalz. Condensator-Filterpresse. (D. P. 42342 vom 7. Juli 1887, Kl. 26.) Der Apparat dient zur gleichzeitigen Abkühlung und Ausscheidung von Theertheilen und Paraffinkrystallen aus flüchtigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen. Hierzu dienen Kühlrahmen, welche im Inneren des Apparates angebracht sind und in denen ein kühlendes Medium circulirt; auf denselben ruhen direct die beiderseitig gelochten Rahmenplatten.

W. Bäcker in Budweis, Böhmen. Verfahren zur Herstellung von Leucht- und Heizgas, sowie von Koks aus mit Koksmehl versetztem Theer. (D. P. 43096 vom 19. Mai 1887, Kl. 26.) Der auf Gas und Koks zu verarbeitende Theer wird mit einem Zusatzpulver von Koks, Kohlengrus oder mit Russ zu einem dickflüssigen Brei angerührt und continuirlich oder intermittirend in eine glühende Retorte gebracht und abdestillirt. Das in den Vorlagen verdichtete Theeröl wird mit dem Zusatzpulver wie der Theer vermischt und aufs neue auf Gas und Koks verarbeitet.

Färberei. H. Gross in Crimmitzschau. Neuerung beim Schwarzfärben von Baumwolle. (D. P. 43054 vom 15. März 1887, Kl. 8.) Das Färbebad besteht aus ½ kg Haidekrautabkochung, 12 kg Blauholzextract, 1 kg Kupfervitriol, 50 g chromsaures Kalium, 50 g Borax, 50 g Natriumbicarbonat und 1 kg Quercitron oder Catechu. Es ist somit der bisher gebräuchliche Zusatz von Eisenvitriol unter-

blieben, an dessen Stellen die Haidekrautabkochung tritt, welche mittelst des in ihr enthaltenen Ericoline die Befestigung des Farbstoffes bewirken soll.

Frau E. Bender in Wiesbaden. Verfahren zum Bemalen von Sammet, Atlas, Seide und ähnlichen Stoffen. (D. P. 43166 vom 29. September 1887, Kl. 8.) Die feinen Malereien auf diesen kostbaren Stoffen werden mittelst Staubfarben erzeugt, welche mit fein pulverisirtem Harz innig vermischt sind. Die Fixirung geschieht durch Spiritusdampf, welcher mittelst eines Zerstäubers aufgeblasen wird, das Harz auflöst und zu Klebmittel für die Farbentheilchen macht.

Kleb- und Appreturstoffe. A. Schumann in Düttlenheim b. Strassburg i. Els. Neuerung an dem Verfahren zur Darstellung eines dem arabischen Gummi ähnlichen und wie dieses zu verwendenden zuckerfreien Dextrins. (D. P. 43146 vom 3. Mai 1887. Zusatz zum Patent 41931 [1]) vom 25. August 1886, Kl. 22.) Anstatt, wie im Haupt-Patent, die Stärke mit dem Säurezusatz direct in den Autoclaven zu bringen, wird dieselbe, nachdem sie mit kaltem Wasser zu einer dickflüssigen Milch angerührt und mit 1 pCt. des Stärkegewichtes einer Mineralsäure (Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure) versetzt ist, während 24 Stunden, ohne zu erhitzen, ruhig stehen lassen, worauf sie mit frischem Wasser so lange gewaschen wird, bis keine Spur von Säure darin mehr vorhanden ist. Eine mikroskopische Untersuchung zeigt nunmehr eine theilweise Transformation der Zelle des Stärkekörnchens, welche dasselbe für die spätere Umwandlung in löslichen Zustand geeignet macht. — Der so präparirte Stärkemehlniederschlag wird alsdann entweder getrocknet oder wieder mit Wasser zu einer dickflüssigen Milch angerührt und alsdann ohne Säurezusatz mit oder ohne Druck im Oelbad oder durch überhitzten Dampf- oder Luftstrom auf ca. 160 bis 170° C. gebracht und so lange darauf belassen, bis sämmtliches Stärkemehl in lösliche Form übergeführt ist. Die erhaltene Lösung wird alsdann geklärt, raffinirt und auf die gewünschte Consistenz event. bis zur Trockne gebracht.

Farbstoffe. Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerung an dem unter No. 41761 patentirten Verfahren zur Darstellung von blaurothen Azofarbstoffen aus Benzidin oder Tolidin. (D. P. 43169 vom 24. März 1887, II. Zusatz zum Patent 41761 [2]) vom 21. December 1886, Kl. 22.) Nach den Patentschriften 41761 und 42771 [3]) entstehen bei der Ein-

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 113.
[2]) Diese Berichte XXI, 3, 72.
[3]) Diese Berichte XXI, 3, 269.

wirkung von Tetrazoverbindungen der Diamine der Diphenylreihe auf alkylirte Naphtylaminsulfosäuren Farbstoffe, welche bedeutend blauer wie die entsprechenden Farbstoffe der nicht alkylirten Sulfosäure sind. Diese alkylirten Naphtylaminsulfosäuren verbinden sich mit den Tetrazoverbindungen der Diamine zu Zwischenproducten, welche, wie in der Patentschrift 40247[1]) gezeigt wurde, in Combination mit Aminen, Naphtolen oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren eine Reihe neuer Farbstoffe liefern, die ebenfalls Baumwolle direct ohne Beize in alkalischem Bade blauroth färben. Das Verfahren zur Herstellung dieser Farbstoffe schliesst sich der in der Patentschrift 40247 aufgeführten Methode in analoger Weise an: Auf ein Molekül einer Tetrazoverbindung der im Hauptpatent aufgezählten Diamine lässt man 1 Molekül einer der ebenfalls im Hauptpatent aufgeführten alkylirten Naphtylaminsulfosäuren in der Kälte, am besten in neutraler oder organisch saurer Lösung einwirken; es bildet sich ein braunschwarzer Niederschlag, der jenes Zwischenproduct darstellt und dessen Bildung nach kurzem Stehen beendet ist. Bringt man dasselbe nun mit Phenolen, Aminen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren zusammen, so entstehen bei Phenolen oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren in alkalischer Lösung direct, bei Aminen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren in organisch saurer, neutraler oder alkalischer Lösung nach einigem Stehen oder beim Erwärmen jene sogenannten gemischten Azofarbstoffe. — Doch auch in umgekehrter Weise lassen sich aus den alkylirten Naphtylaminsulfosäuren werthvolle Farbstoffe herstellen: Bringt man diejenigen Zwischenproducte, welche bei der Einwirkung von 1 Molekül einer Tetrazoverbindung auf 1 Molekül Phenol, Amin, deren Sulfo- oder Carbonsäuren entstehen, mit alkylirten Naphtylaminsulfosäuren zusammen, so verbinden sich dieselben ebenfalls zu Farbstoffen.

Dargestellt sind folgende Farbstoffe: 1) ein rother Farbstoff, der blauer ist als das Deltapurpurin (*G*) aus Benzidin, Methyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure und β-Naphtyamin-δ-monosulfosäure; 2) ein von diesem durch seine Löslichkeit verschiedener Farbstoff aus Tolidin, Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure und β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure; 3) zwei gelbere Farbstoffe aus Benzidin bezw. Tolidin, Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure und Naphtylamin; 4) ein blauvioletter aus Diamidodiphenoläther, Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure und α-Naphtol-α-monosulfosäure und 5) ein blaurother aus Tolidin, α-Naphtionsäure und Methyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerung in den Verfahren zur Darstellung von blaurothen Azofarbstoffen aus Diamidodiphenoläthern, Diamidostilben

[1]) Diese Berichte XX, 3, 614 u. 272.

und dessen Disulfosäure. (D. P. 43204 vom 8. Juni 1887, III. Zusatz zum Patent 41761 vom 21. December 1886, Kl. 22; siehe vorstehend.) Ausser den im Hauptpatent 41761 genannten Tetrazodiphenyl- und Tetrazoditolylsalzen geben auch die Tetrazoverbindungen der Diamidodiphenoläther (wie Methyl-, Aethyl- oder Amyläther), des Diamidostilbens und der Diamidostilbendisulfosäure mit alkylirten Naphtylaminmonosulfosäuren blaurothe Baumwollfarbstoffe. Das Verfahren zur Darstellung derselben schliesst sich genau demjenigen des Hauptpatentes an.

Gährungsgewerbe. Ch. Clinch in Leeds, Yorkshire, England. Brauverfahren. (D. P. 42661 vom 23. Juni 1887, Kl. 6.) Das zerkleinerte Malz wird, bevor es gemaischt wird, erwärmt, so dass die Temperatur des Wassers im Maischbottich durch die Einführung des Malzes nicht erniedrigt wird. Zu dem Ende wird mittelst eines Gebläses, einer Vorrichtung zum Erhitzen von Luft durch Dampf und durch Luftvertheilungsrohre erhitzte Luft durch das in einem Trichter oder Füllrumpfe befindliche Malz so lange hindurch getrieben, bis dasselbe die Maischtemperatur erreicht hat, worauf sogleich mit dem Einmaischen begonnen wird.

Gerberei. A. Tissot in Levallois-Perret, Frankreich. Apparat zum Hindurchleiten der Gerbflüssigkeit durch das Gerbgefäss in abwechselnden Richtungen beim Gerben. (D. P. 42216 vom 23. Februar 1887, Kl. 28.) Die Gerbflüssigkeit Lohbrühe) wird dadurch automatisch durch das Gerbgefäss geleitet, dass zwei mit demselben verbundene Bottiche unter Umsteuerung mittelst einer hydraulischen Waage abwechselnd luftleer gemacht werden und dann durch Ansaugen die Gerbbrühe aufnehmen. Die erzielte lebhafte Circulation der letzteren bezweckt eine Verminderung der Handarbeit und eine bessere Ausnutzung des Gerbstoffes der Brühen.

G. Baruelle fils in Decize, Nièvre, Frankreich. Maschine zum Bearbeiten von Leder und Häuten. (D. P. 42311 vom 1. Mai 1887, Kl. 28.) Diese Maschine bewirkt das Enthaaren, Ausfleischen und Schaben der Häute mittelst eines schwingenden vor- und rückwärts bewegten Revolverwerkzeuges, welches mit vier verschiedenen auswechselbaren Werkzeugen ausgerüstet ist. Zum Festhalten und Strecken der Häute dient eine fahrbare Zange.

J. Townsend in Glasgow, Schottland. Verfahren der Vorbereitung von Fellen und Häuten für die Gerbung. (D. P. 42526 vom 5. Juni 1887, Kl. 28.) Zur Entfernung der Haare werden die Häute in eine etwa zehnprocentige Lösung von Natrium- oder Kaliumaluminat eingelegt, worauf sie behufs Neutralisirung des in ihnen verbliebenen Alkali's und gleichzeitig zur Conservirung mit

einer zwei- bis vierprocentigen Borsäurelösung behandelt werden. Letztere Nachbehandlung eignet sich auch für mit Kalk enthaarte Häute.

Gebr. Pfeiffer in Kaiserslautern. Neuerung an Pendellederwalzen. (D. P. 42659 vom 5. April 1887, Kl. 28.) Am unteren Ende des die Häute mittelst Walze behandelnden Pendels ist eine verstellbare Spiralfeder-Bremse angebracht, welche bewirkt, dass die Walze nach dem Verlassen des ihr zeitweilig exponirten Theiles der Haut nicht weiter rotirt, da durch dieses Weiterrotiren der Walze bei Umkehrung der Bewegung des Pendels in Folge eines stossartigen Gleitens der Walze auf dem Leder dunkle Flecken auf demselben hervorgebracht werden, welche dem fertigen Leder ein unschönes Aussehen geben.

Nahrungsmittel. R. Smith in Stoke on Trent (England.) Verfahren zum Dämpfen von Weizenkeimen und gebrochenem Weizen. (D. P. 42457 vom 22. März 1887, Kl. 53.) Die Weizenkeime, welche roh nicht verwendbar sind, weil sie in Folge der Wirkung der in ihnen enthaltenen Diastase dem aus ihnen zusammen mit Mehl gebackenen Brode einen schlechten Geschmack ertheilen, werden in einem horizontalen mit Transportschnecke versehenen Rumpfe mit überhitztem Dampf gedämpft, um die Diastase zu tödten und ihnen gleichzeitig einen angenehmen aromatischen Geruch und Geschmack zu verleihen, welcher dieselben geeignet macht, sie in gemahlenem Zustande mit Mehl zusammen zu einem schmackhaften Brode zu verarbeiten. Der zum Dämpfen der Keime benutzte Dampf, welcher mit dem aromatischen Geruche derselben beladen ist, wird vortheilhaft zum Dämpfen von geschälten (gebrochenen) Weizen benutzt, um dessen Schalen zäh zu machen, so dass sie beim Mahlen nicht zerrieben und daher leichter vom Mehle getrennt werden können; gleichzeitig erhalten die Weizenkörner auch den angenehmen Geruch und Geschmack der gedämpften Weizenkeime.

P. R. Desloges in Rouen Frankreich. Verfahren und Apparat zur Herstellung von Speise-Biskuits. (D. P. 42461 vom 21. Juni 1887, Kl. 53.) Diese Biscuits oder Conservekuchen sollen zur Herstellung von Fleischbrühe durch einfaches Auflösen in heissem Wasser dienen; dieselben enthalten Fleisch, Gemüse, Hülsenfrüchte, Gewürze und dergleichen in Verbindung mit gegohrenem Mehlteig in gebackenem Zustande. Bei Herstellung dieser Kuchen werden die erstgenannten Bestandtheile in einem Dampfkochtopfe unter Condensation und Zurückführung der flüchtigen Stoffe gargekocht, auf einem Kollergange zu Brei vermahlen, mit gegohrenem Mehlteig vermischt, zu Kuchen geformt in einem Backofen gebacken und in einem Trocken-

ofen vollständig ausgetrocknet. In dem Dampfkochtopfe sind die Bestandtheile in einem Siebkorbe zusammengehalten; der Deckel ist durch doppelten Wasserverschluss geschlossen, die in einem Kühler condensirten Dämpfe werden auf den Boden des Kochtopfes zurückgeleitet. Nachdem der Inhalt des Korbes gut durchgekocht ist, wird die auf dem Boden des Topfes befindliche Brühe mit demselben vereinigt und in obiger Weise weiter behandelt.

Fürst J. Tarchan Mourawoff genannt Tarchanoff in St. Petersburg. Verfahren zur Herstellung von transparentem alkalischem Eiweiss in Form einer festen Gallerte. (D. P. 42462 vom 3. Juli 1887, Kl. 53.) Rohe Eier von Hühnern oder anderen Vögeln werden mehrere Tage (2 bis 14) mit einer 2- bis 20 procentigen oder noch stärkeren Natron- oder Kalilauge bei 40 bis 50° C. behandelt. Die so behandelten, in Wasser hart gekochten Eier ergeben ein vollkommen transparentes, gallertartiges, elastisches Eiweiss, durch welches das Eigelb deutlich hindurchscheint. Falls die Eier längere Zeit in der alkalischen Lösung verbleiben, geht ihr Eiweiss auch ohne Kochen der Eier in einen vollkommen transparenten, festen gallertartigen Zustand über. Eine derartige, wenn auch bedeutend langsamere und weniger vollkommene Umwandlung erleiden die Eier in dem Falle, wenn man sie in eine Mischung von 2—3 Gewichtstheilen gewöhnlicher Asche oder Soda und 1 Gewichtstheil Aetzkalk in Wasser einlegt. Das so erhaltene alkalisirte Eiweiss (»Tata-Eiweiss« Pflüger's Archiv, 38, 303) wird entweder mit Wasser ausgelaugt, getrocknet und pulverisirt, in welcher Form es sehr haltbar und direct zur Herstellung von Suppen durch Auflösen in kochendem Wasser geeignet ist, oder es wird in 40 procentigem Spiritus aufbewahrt und beim Gebrauch zur Entfernung des letzteren mit Wasser gekocht und in Wasser liegen gelassen, wodurch es sehr stark aufquillt (»Rieseneier«). Die alkalisirten und hart gekochten Eier sollen sich in Asche u. dergl. verpackt, an einem kühlen Orte länger als ein Jahr aufbewahren lassen; beim Gebrauch wird das transparente Eiweiss vom Eigelb getrennt und wie das in Spiritus conservirte behandelt.

A. Brunn in Wiesbaden. Verfahren zur Gewinnung von Maltosekörpern bei der gleichzeitigen Herstellung von Peptonpräparaten mit Hülfe des bei der Teiggährung sich bildenden Fermentes. (D. P. 42744 vom 9. Juli 1887, Zusatz zum Patent 40305[1]) vom 7. Dezember 1886, Kl. 53.) Bei dem durch das Hauptpatent geschützten Verfahren werden neben Peptonauch Maltose bezw. Maltosekörper erhalten, welche durch Einwirkung des Sauer-

[1]) Diese Berichte XX, 3, 671.

teigfermentes auf die Stärkemehlsubstanzen des im Teig enthaltenen Mehles entstehen. Die Maltose geht mit dem Pepton in den wässrigen Auszug des gegohrenen Teiges über, eine Trennung derselben vom Pepton ist nicht angegeben, da das erzeugte Gemisch am vortheilhaftesten zur Herstellung peptonhaltiger Maltosepräparate direct verwendet wird.

Photographie. L. J. H. Cellerier in Asnières bei Paris. Verfahren zur Herstellung colorirter Photographien. (D. P. 43093 vom 2. Februar 1887, Kl. 57). Stärkepapier wird im Retouchirrahmen nach einer untergelegten, nicht aufgezogenen befeuchteten Photographie (gewöhnlicher Silberdruck) mit Wasserfarben roh bemalt, über ein auf einer Glasplatte befindliches gelatinirtes Pigmentbild gepresst, gedämpft, von der Glasplatte abgezogen und zur Härtung in Alaunlösung gebadet.

E. Albert in München. Verfahren zur Ausführung photographischer Aetzungen unter Anwendung einer Harz-Chromgelatine. (D. P. 43098 vom 28. September 1887, Kl. 57). Statt der zur Herstellung der bekannten Kohlephotographien üblichen Pigmente wird der Gelatine Harz in feiner Vertheilung zugesetzt. Die Manipulationen sind bei Anwendung der Harzgelatine dieselben, wie die beim Pigmentpapier. Bei der Uebertragung auf das zu ätzende Metall löst sich die Gelatine an denjenigen Stellen, welche den gedeckten Stellen des Negativs entsprechen, vollkommmen auf und es tritt das blanke Metall zu Tage, während an den belichteten Stellen die hierdurch unlöslich gewordene Gelatine sammt dem eingeschlossenen Harze haften bleibt. Nach dem Trocknen des so erhaltenen Gelatinereliefs wird das Harz durch Erhitzen über einer Flamme zum Schmelzen gebracht und hierdurch die beim nachfolgenden Aetzen mit Säuren nöthige Widerstandsfähigkeit erzeugt.

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

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Verbrennungswärme der Steinkohle aus Nordfrankreich von Scheurer-Kestner (*Compt. rend.* 106, 1230). Die diesmal untersuchten Steinkohlensorten stammen aus dem Bassin des Pas-de-Calais. Die Verbrennungswärme der nordfranzösischen Steinkohlen schwankt nach den Beobachtungen des Verfassers zwischen 8.330 und 9.257 Cal., während die Kohlen von Saarbrücken zwischen 8.215 und 8.724 Cal. ergaben. Die höchsten Verbrennungswärmen fand der Verfasser bei den Kohlen von Creusot mit 9.456 bis 9.623 Cal. Die Zusammensetzung giebt keine genügende Erklärung für diese grossen Unterschiede; dieselbe muss zum Theil in einer verschiedenen Art der Entstehung gesucht werden.

Horstmann.

Verbrennungswärmen der isomeren Säuren $C_4H_4O_4$ und $C_5H_6O_4$ von W. Louguinine (*Compt. rend.* 106, 1289). Der Verfasser bestimmte in der calorimetrischen Bombe die folgenden Verbrennungswärmen, bezogen auf ein Formelgewicht im festen Zustande:

Fumarsäure	318.2 Cal.
Maleïnsäure	331.7 »
Mesaconsäure	479.0 »
Citraconsäure	477.9 »
Itaconsäure	476.6 »

Demnach haben die drei letzteren Säuren nahe gleiche, die Fumar- und Maleïnsäure aber beträchtlich verschiedene Bildungswärme. Die Fumarsäure zeigt gegen die drei anderen Säuren annähernd die Differenz, welche gewöhnlich in homologen Reihen beobachtet wird. Die Maleïnsäure müsste demnach eine abweichende Constitution besitzen.

Horstmann

Ueber die langsame Verbrennung gewisser organischer Materien von Th. Schlösing (*Compt. rend.* 106, 1293). Die spontane Erwärmung aufgehäufter Massen von Tabak und anderen organischen Stoffen beruht nach der Ansicht des Verfassers zum Theil auf der Thätigkeit von Mikroorganismen. Daneben muss aber noch ein langsamer, rein chemischer Verbrennungsvorgang einherlaufen. Denn die Erwärmung übersteigt bekanntlich häufig die Temperaturen, bei welchen Organismen lebensfähig bleiben. Die Versuche des Verfassers lehren in der That, dass durchlüfteter Tabak andauernd Kohlensäure entwickelt, auch wenn derselbe vor dem Versuche durch Erhitzen sterilisirt war. Horstmann.

Ueber die Molecularrefraction einiger gebromter Aethane und Aethylene und über den gegenwärtigen Stand der Brühl-Landolt'schen Theorie von R. Weegmann (*Zeitschr. phys. Chem.* II, 257). Schluss der bereits in *diesen Berichten* XXI, Ref. 341 erwähnten Arbeit. Die sorgfältige Diskussion seiner Beobachtungen führt den Verfasser noch zu folgenden Schlüssen: Die Landolt-Brühl'sche Theorie bestätigt sich im allgemeinen auch an den untersuchten Bromverbindungen mit ungewöhnlich hohem specifischem Gewicht und Lichtbrechungsvermögen. Indessen treten zwischen beobachteter und berechneter Molecularrefraction Differenzen auf, welche die Theorie bis jetzt nicht aufklärt. Dieselben mögen zum Theil durch den Mangel an Constanz des specifischen Brechungsvermögens verursacht sein. Die specifische Brechung ist in dem Temperaturintervall von 10—30° nur bis auf drei Stellen constant, während die Genauigkeit der Beobachtungen bis auf einige Einheiten der vierten Stelle geht. Für $n-1/d$ findet man Abnahme, findet die n^2-Formel Zunahme mit steigender Temperatur. — Acetylenbromid verglichen mit Aethylen- und Aethylidenbromid, und Tribromäthylen verglichen mit Vinyltribromid folgen nicht der Regel, dass die Substanzen mit doppelter Bindung grösseres oder wenigstens gleiches specifisches Brechungsvermögen besitzen, wie die um zwei H-Atome reicheren Verbindungen ohne diese Bindung. — Isomere Verbindungen mit gleicher Bindungsart haben nicht genau gleiches Brechungsvermögen. Dasselbe ist durchgehends kleiner bei den symmetrischen (Aethylen-) als bei den unsymmetrischen (Aethyliden-) Verbindungen. Nach älteren Beobachtungen besteht ein Unterschied von ähnlicher Grösse auch zwischen den Propyl- und Isopropylverbindungen. — Berechnet man die Atomrefraction des Broms in den untersuchten Verbindungen, so ergeben sich Werthe zwischen 8.65 und 9.09, während Brühl 8.95 angenommen hat. Die Unterschiede sind zu gross, um durch Beobachtungsfehler erklärt werden zu können. Horstmann.

Ueber die Dissociationstheorie der Elektrolyte von W. Ostwald (*Zeitschr. phys. Chem.* II, 270). Verfasser sucht zunächst die Bedenken zu entkräften, welche durch die Annahme erregt werden, dass Stoffe, die durch die kräftigsten chemischen Verwandtschaften zusammengehalten scheinen, wie Chlorkalium, Chlorwasserstoff, Kaliumhydroxyd u. s. w., in wässriger Lösung dissociirt anzusehen seien. Die grosse Reactionsfähigkeit jener Stoffe zeige, dass sich ihre Atome leicht abspalten lassen. Die getrennten Ionen dürfe man aber nicht mit freien Kalium- oder Chloratomen verwechseln, da die grossen elektrischen Ladungen, mit welchen sie in der elektrolytischen Lösung behaftet sind, ihr chemisches Verhalten völlig verändert erscheinen lassen muss, wie an Beispielen erläutert wird. — Weiter hebt der Verfasser hervor, wie durch die Dissociationshypothese die Bedeutung der sogen. Affinitätscoëfficienten und deren Beziehung zu der elektrischen Leitungsfähigkeit bis in die letzten Einzelheiten befriedigend erklärt und veranschaulicht werden kann. Jede chemische Wirkung eines Elektrolyten muss man sich in erster Linie von dem in die Ionen zersetzten Antheil ausgehend denken, welcher auch die elektrische Leitungsfähigkeit bedingt. Daher ist im Allgemeinen die chemische Wirkungsfähigkeit bei den verschiedenartigsten Reactionen proportional mit dem Leitungsvermögen. Die Proportionalität ist jedoch nur eine angenäherte, weil einerseits für die Elektricitätsleitung, ausser dem Dissociationsgrad, die Beweglichkeit der Ionen in Betracht kommt, und weil andererseits bei verschiedenen Reactionen eines Elektrolyten bald nur das positive, bald nur das negative Ion, bald auch beide zugleich mitwirken können. Je nach dem Charakter der Reaction, welche zur Messung der Affinitätsgrössen dient, kann demnach das Verhältniss derselben etwas verschieden ausfallen, während doch im Grossen und Ganzen der Grad der Zersetzung bestimmend bleibt. — Alsdann geht der Verfasser näher auf das Verhalten der Elektrolyte bei wechselnder Verdünnung ein, und bringt den Nachweis, dass alle bisher empirisch aufgefundenen Regelmässigkeiten sich als nothwendige Folgerungen aus der Dissociations-Hypothese ableiten lassen (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 130 und 338). Die moleculare Leitungsfähigkeit aller Elektrolyte muss, wie es die Erfahrung gelehrt hat, mit steigender Verdünnung zunehmen und sich asymptotisch einem Maximalwerthe nähern, der innerhalb gewisser Gruppen von gleicher Grössenordnung, wenn auch nicht völlig gleich ist, und der sich als Summe zweier Grössen darstellen lässt, von denen die eine nur vom positiven, die andere nur vom negativen Ion abhängt. Bei schlechtleitenden Elektrolyten muss die Leitungsfähigkeit viel schneller mit der Verdünnung zunehmen als bei guten Leitern, und bei allen einwerthigen Verbindungen erfolgt die Zunahme nach einem und demselben Gesetze. Die Gleichung, welche dieses

Gesetz ausspricht, wird von den numerischen Ergebnissen der Beobachtung in weitem Umfange in ausgezeichneter Weise bestätigt. Nur für concentrirtere Lösungen scheinen Correctionsglieder zu Hülfe genommen werden zu müssen, ähnlich wie bei den Gasgesetzen für höhere Drucke. Horstmann.

Theorie der isohydrischen Lösungen von Sv. Arrhenius (*Zeitschr. phys. Chem.* II, 284). Isohydrisch nennt der Verfasser die Lösungen zweier Elektrolyte, wenn deren Concentrationen so gewählt sind, dass sich beim Vermischen das specifische Leitungsvermögen nicht ändert (vergl. *diese Berichte* XXI, 39). Die empirisch gefundenen Eigenschaften solcher Lösungen lassen sich sämmtlich aus der Dissociationshypothese des Verfassers theoretisch ableiten. Ferner lässt sich aus derselben Hypothese der Umstand erklären, dass die Geschwindigkeit der Verseifung des Aethylacetats durch Ammoniak bedeutend verzögert wird, wenn Ammoniaksalze zugesetzt werden, während die Wirkung der stärkeren Basen durch deren Neutralsalze nicht beeinflusst wird. Jener Einfluss konnte sogar quantitativ verfolgt werden, in guter Uebereinstimmung mit der Erfahrung. — Endlich werden die Eigenschaften isohydrischer Lösungen benutzt, um die allgemeine Bedingung des chemischen Gleichgewichts zwischen Elektrolyten in verdünnter Lösung zu entwickeln. Horstmann.

Ueber die Fehlerquellen beim Gebrauche der Aräometer von A. Fock (*Zeitschr. phys. Chem.* II, 297). Die Discussion der möglichen Fehlerquellen ergiebt, dass das Aräometer für allgemeinen Gebrauch keine höhere Genauigkeit geben könne, als etwa 5 Einheiten der dritten Decimale. Wenn die Angaben eines Aräometers nur für eine bestimmte Klasse von Flüssigkeiten gelten sollen, so lässt sich unter Umständen eine beträchtlich grössere Genauigkeit erzielen, da die grössten Fehler von der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten herrühren. Horstmann.

Zum Raoult'schen Erstarrungsgesetz von W. Hentschel (*Zeitschr. phys. Chem.* II, 306). Verfasser beschreibt und erläutert durch eine Zeichnung sein Verfahren zur Bestimmung des Gefrierpunktes, und theilt einige Beobachtungen mit, bei welchen Eisessig und Benzol als Lösungsmittel dienten. Die Gefrierpunktserniedrigung fand sich in beiden Flüssigkeiten übereinstimmend im Einklang mit den angenommenen Moleculargewichten für Methylformiat, Perchlormethylformiat, Methylacetat, Paraldehyd ($3C_2H_4O$), Acetessigäther und Ameisensäure. Ebenso wird der Gefrierpunkt des Eisessigs durch Benzol in normaler Weise erniedrigt, gemäss der Formel C_6H_6. Bringt man dagegen umgekehrt Eisessig in Benzol als Lösungsmittel, so findet man eine Erniedrigung des Gefrierpunktes, welche die Ver-

doppelung des Moleculargewichts der Essigsäure verlangt. Die Essigsäure bildet also in der Benzollösung Doppelmoleküle, während ihre Derivate sich normal verhalten, ganz ähnlich wie im Gaszustand. (Die Schwierigkeit, welche der Verfasser in diesen Thatsachen zu erblicken glaubt, beruht auf dem schon berührten Missverständniss der Theorie. Die Gefrierpunktserniedrigung lehrt nichts über das Moleculargewicht des Lösungsmittels; vergl. Planck, *diese Berichte* XXI, Ref. 339 und weiter unten). — Die von dem Verfasser durch Einleiten von Chlor in Chlorameisensäuremethyläther erhaltene Substanz, welche nach ihrem chemischen Verhalten eine einheitliche Verbindung von der Zusammensetzung $C_4H_3Cl_5O_4$ schien, erwies sich nach der Gefrierpunktserniedrigung, wie schon nach der Dampfdichte, als ein Gemisch (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 551). Horstmann.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Absorptionsspectrum organischer Verbindungen von Gerhard Krüss (*Zeitschr. phys. Chem.* II, 312). Neuere Beobachtungen, deren Einzelheiten im Originale nachgesehen werden müssen, haben den Satz bestätigt, dass die Absorptionsstreifen im Spectrum flüssiger Verbindungen eine Verschiebung gegen Roth erfahren, wenn Wasserstoff durch kohlenstoffhaltige Radicale (Methyl, Aethyl, Oxymethyl, Carboxyl) ersetzt wird. Ebenso wirkt in der Regel die Substitution von Brom, während durch Einführung der Nitro- oder Amidogruppe gewöhnlich eine Verschiebung gegen das violette Ende des Spectrums bedingt wird. Horstmann.

Zur kinetischen Gastheorie von F. Richarz (*Zeitschr. phys. Chem.* II, 338). **Bemerkungen über einen Punkt aus der kinetischen Theorie der Gase** von E. O. Meyer (ebendas. 340). **Nachschrift** von W. Ostwald (ebendas. 342). Die drei Mittheilungen beziehen sich auf eine kleine frühere Bemerkung von Ostwald (*diese Berichte* XXI, Ref. 165).

Ueber die Hypothese der Dissociation der Salze in sehr verdünnten Lösungen von M. Planck (*Zeitschr. phys. Chem.* II, 343). Bemerkung gegen E. Wiedemann, die in einem früheren Referate bereits anticipirt wurde (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 339).

Horstmann.

Ueber den Wirkungsbereich der Molecularkräfte von W. Rücker (*Journ. chem. soc.* 53, 222). Interessante Besprechung aller Arbeiten, welche sich auf den Umfang des Gebiets der Molecularkräfte beziehen. Die zuverlässigsten numerischen Resultate sind am Schlusse zusammengestellt. Man entnimmt daraus, dass die grösste Entfernung, bis zu welcher sich die Wirkung der Molecularkräfte in eine Flüssigkeitsschicht hinein erstreckt, mit Sicherheit nicht grösser als circa 50 milliontel Millimeter angenommen werden darf (Plateau,

Quincke, Reinold und Rücker). Die Dicke einer Metallschicht konnte auf 3 bis 12 milliontel Millimeter gebracht werden, ehe sich dieselbe in optischer oder elektrischer Beziehung von einer massiven Metallplatte unterschied (Wiener, Oberbeck). Der wahrscheinlichste Werth der mittleren Entfernung benachbarter Gasmoleküle beträgt bei normaler Dichte 3 bis 4 milliontel Millimeter (E. O. Meyer). Für den Durchmesser eines Wasserstoffmoleküls (d. h. für die mittlere Entfernung der Molecularcentren während eines Zusammenstosses) ergab sich auf verschiedenen Wegen übereinstimmend 0.11 bis 0.14 milliontel Millimeter (van der Waals, O. E. Meyer, Exner). Der kleinste Werth endlich, den man für den mittleren Abstand zweier benachbarter Moleküle im flüssigen Zustande annehmen darf, beträgt 0.02 milliontel Millimeter (W. Thomson). Horstmann.

Ueber Volta'sche Ketten, welche durch die gegenseitige Neutralisation saurer und alkalischer Flüssigkeiten hervorgebracht werden können, und über einige verwandte Formen elektromotorischer Apparate von C. R. Alder Wright und C. Thompson (*Lond. Roy. Soc. Proc.* 43, 489). Die Verfasser untersuchten einige galvanische Zellen, welche analog Becquerel's *pile à oxygène* zusammengesetzt waren. In eine saure und eine alkalische Flüssigkeit, die durch ein poröses Diaphragma getrennt waren, wurden nichtoxydirbare Elektroden (aus Platin oder Kohle) eingesenkt. Wurde nun zur Säure ein Oxydationsmittel zugesetzt (concentrirte Salpetersäure, Permanganat, Chromat, Eisenchlorid u. s. w.), so ging durch die Zelle ein Strom, welcher an der Elektrode in der alkalischen Flüssigkeit Sauerstoff abschied. Enthielt dagegen die alkalische Flüssigkeit eine reducirende Substanz (Hyposulfit, Pyrogallussäure, Kupferchlorür in Ammoniak gelöst u. s. w.), so trat gleichfalls ein Strom auf, welcher Wasserstoff an der in der Säure befindlichen Platte absetzte. Die Mengen der abgeschiedenen Gase entsprachen in beiden Fällen der an einem Silbervoltameter gemessenen Stromstärke. — Nicht alle Oxydations- und Reductionsmittel vermögen die Wirkung hervorzubringen. Kein merklicher Strom entstand z. B., wenn in der alkalischen Flüssigkeit Natriumsulfit oder Hypophosphit, oder Ferrocyankalium enthalten war, oder auf der andern Seite Baryumhyperoxyd in Schwefelsäure, oder Jod in Chlorwasserstoffsäure, während Chlor und Brom wirksam erscheinen. Ein beträchtlicher Strom zeigte sich auch, wenn als Elektrode in der Säure ein Platinschwamm diente, der zum Theil mit der atmosphärischen Luft in Berührung war. — Ziemlich energische Zellen wurden ferner erhalten, als an Stelle der Platinplatte in die alkalische Flüssigkeit verschiedene andere Metalle gebracht wurden, welche sich darin auflösen konnten. Auch Metalle, die für gewöhnlich nicht oxydirbar scheinen, wurden unter

diesen Umständen aufgelöst, besonders, wenn die alkalische Flüssigkeit Cyankalium enthielt (Zinn, Blei, Kupfer, Silber, Quecksilber, Palladium, Gold). — Endlich werden auch beträchtliche Ströme erhalten, wenn man der alkalischen Flüssigkeit ein Reductionsmittel und der Säure gleichzeitig ein Oxydationsmittel beimischt. — In allen Fällen bewirken die erzeugten Ströme an der Grenze der beiden Flüssigkeiten die gegenseitige Neutralisation einer gewissen Menge von Säure und Alkali, die mit der Menge der ausgeschiedenen Gase äquivalent ist. Horstmann.

Ueber Osmose durch Niederschlagsmembranen von G. Tammann (*Ann. Phys. Chem.*, N. F., XXXIV, 299). Die Untersuchungsmethode des Verfassers gleicht im Princip derjenigen von H. de Vries. Statt lebender Pflanzenzellen wurden jedoch M. Traube's künstliche Zellen, von Niederschlagsmembranen gebildet, benutzt, und die Richtung des osmotischen Stromes wurde direct vermittelst des Schlierenapparates beobachtet. Bringt man z. B. in Ferrocyankaliumlösung einen Tropfen einer stärker verdünnten Kupfersulfatlösung, so strömt Wasser durch die sich bildende Haut von Ferrocyankupfer in die Zelle. In der Nähe der Zelle entsteht daher eine concentrirtere Lösung von Kupfersulfat, welche man durch den Schlierenapparat nach unten abfliessen sieht. Wird das Concentrationsverhältniss umgekehrt, so strömt Wasser aus der Zelle heraus, die Zelle umgiebt sich mit einer verdünnteren Lösung, welche nach oben abfliessen muss. Aendert man die Concentration der Lösung in der Zelle allmählich, so muss sich ein Verhältniss finden lassen, bei welchem weder die eine noch die andere Erscheinung eintritt; die beiden Lösungen sind alsdann »isosmotisch« (isotonisch nach de Vries). Auf solche Weise suchte der Verfasser die Zusammensetzung isosmotischer Lösungen zu bestimmen. Die Anwendbarkeit der Methode erscheint beschränkt, weil nicht jeder Niederschlag geeignete Membrane bildet. Brauchbar erwiesen sich nur die Niederschlagsmembrane von Ferrocyankupfer und Ferrocyanzink. Es konnten daher nur die Chloride, Nitrate, Sulfate und Acetate des Kupfers und des Zinks mit Ferrocyankalium bei verschiedenen Concentrationen direct verglichen werden. Weitere Versuche wurden in der Weise angestellt, dass einer der Membran bildenden Lösungen ein dritter Stoff beigemischt wurde. Die osmotische Kraft dieses Stoffes konnte alsdann unter der Voraussetzung berechnet werden, dass der osmotische Coëfficient des Gemisches gleich der Summe der Coëfficienten der Bestandttheile sei. Ueber die Einzelheiten der Beobachtungsmethode und über die Schwierigkeiten, welchen der Verfasser begegnen musste, sei auf das Original verwiesen. — Nach besonderen Beobachtungen waren die Niederschlagmembranen undurchlässig, ausser den membranbildenden Substanzen, für Chlor-

baryum, Ammoniumsulfat, Kaliumsulfat, Rohrzucker, Traubenzucker, Salicin, Isobutylalkohol und Chloralhydrat, durchlässig dagegen, selbst gegen den osmotischen Wasserstrom, für Chlorkalium, Kaliumnitrat, Harnstoff, Aethylalkohol, Aethyläther, Propylalkohol und Aethylacetat.— Das Hauptziel der Untersuchung war der Nachweis, dass isosmotische Lösungen gleiche Dampfspannung haben. Diese Gleichheit findet der Verfasser in der That nach seinen Beobachtungen bestätigt (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 763), ebenso die analoge Beziehung zu der Gefrierpunktserniedrigung. Horstmann.

Revision einiger älterer Angaben über schwefligsaure Salze von Armin Röhrig (*Journ. f. prakt. Chem.* [2] **37**, 217—257). Die Aufgabe der Untersuchung war, zwischen den abweichenden Angaben der Muspratt'schen Arbeit (*Ann.* **50**, 259 und **64**, 440) und der von Rammelsberg (*Pogg. Ann.* **67**, 245 und **94**, 507) eine Entscheidung zu finden. Der Verfasser gelangte dabei zu folgenden Ergebnissen: Kaliumsalze. Die Existenz der von Muspratt beschriebenen drei Salze $K_2SO_3 + 2H_2O$, $KHSO_3$ und $K_2S_2O_5$ wird bestätigt. Die Zersetzung des neutralen Salzes beim Glühen im Tiegel erfolgt nach Rammelsberg's Angabe $4K_2SO_3 = K_2S + 3K_2SO_4$. — Natriumsalze. Das neutrale Salz krystallisirt nur mit 7 Mol. Wasser. Die Zusammensetzung des sauren und des pyroschwefligsauren Salzes ist analog den entsprechenden Kalisalzen. Das von Rammelsberg beschriebene Salz $2Na_2S_2O_5 + H_2O$ ist als Gemenge des sauren und pyroschwefligsauren Salzes zu betrachten. — Lithiumsalze. Sulfite des Lithiums waren bisher noch nicht untersucht. Leitet man schweflige Säure in Wasser, in welchem Lithiumcarbonat suspendirt ist, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist, so erhält man eine gelbgrüne Lösung, welche durch Einengen auf dem Wasserbade oder unter der Glocke über Schwefelsäure, wasserhelle glänzende Nadeln von $Li_2SO_3 + H_2O$ krystallisiren lässt. Aus einer stark sauren Lösung fällt Alkohol ein mehliges Pulver, Aether feine glänzende Nadeln; diese Niederschläge stellen ein neutrales Sulfit mit 2 Mol. Wasser dar. Das neutrale Salz ist in Wasser leicht, in wässerigem Alkohol zum Theile, in Aether sehr wenig löslich; wird es feucht der Luft ausgesetzt, so überzieht es sich mit gelber Decke, indem es sich oxydirt. Es existirt kein saures Sulfit, wie auch kein saures kohlensaures Lithiumsalz bekannt ist. — Ammoniumsalze. Neutrales Salz: $(NH_4)_2SO_3 + H_2O$. Die sauren Salze sind den Kalium- und Natriumsalzen analog. — Thalliumsalze. Leitet man in eine Thalliumoxydullösung schweflige Säure, so entsteht eine vorübergehende Trübung; die grauweiss gefärbte schwach saure Flüssigkeit setzt auf dem Wasserbade oder über Schwefelsäure grauweisse geschmacklose Schüppchen des bisher unbekannten Salzes Tl_2SO_3 ab. Dasselbe oxydirt

sich langsam und löst sich wenig in kalter, reichlich in heisser wässriger schwefliger Säure. Aus stark saurer Lösung fällt Alkohol dieselbe Verbindung in feinen glänzenden Blättern. Ein saures Salz scheint nicht zu bestehen. — Salze der Erdalkalien. Wird in Wasser suspendirtes Calciumcarbonat mit schwefligsaurem Gas behandelt, so bildet sich ein körniger, in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag von $CaSO_3 + 2H_2O$, welcher bei 80° in das Salz $2CaSO_3 + H_2O$ verwandelt wird, bei 100° alles Wasser verliert. Das Salz löst sich in wässriger schwefliger Säure und krystallisirt daraus in luftbeständigen Nadeln. Alkohol fällt aus der Lösung die gleiche Verbindung. Ein saures Salz existirt nicht in festem Zustande. Barium und Strontium bilden nur neutrale Sulfite, die aus wässriger schwefliger Säure wasserfrei krystallisiren. — Ebenso existirt nur ein Bleisalz: $PbSO_3$. — Sulfite der Magnesiumgruppe. $MgSO_3 + 6H_2O$ wird durch Verdunsten einer Magnesiumsulfitlösung über Schwefelsäure, das von Muspratt beschriebene Salz $MgSO_3 + 3H_2O$ durch Krystallisation aus heisser Lösung erhalten. Ein Salz mit 4 Mol. Wasser (Fourcroy und Vauquelin) konnte nicht erhalten werden. — Von Zinksalzen gelang nur die Darstellung des von Rammelsberg beschriebenen $2ZnSO_3 + 5H_2O$. Dagegen besteht sowohl das von Rammelsberg entdeckte Cadmiumsalz $CdSO_3$ als auch das von Muspratt untersuchte $CdSO_3 + 2H_2O$. — Schwefligsaure Thonerde. Die von Gougginsberg gefundene Zusammensetzung des basischen Salzes $Al_2O_3SO_2 + 4H_2O$ wurde bestätigt; weitere basische Salze bestehen nicht. — Salze des Uran. Dem Uranosulfid gab Rammelsberg die Formel $Ur(OH_2)SO_3 + H_2O$, die vom Verfasser bestätigt wird. Das Uranylsalz UrO_2SO_3 krystallisirt mit 4 Mol. Wasser, nicht mit 3 Mol., wie Muspratt angegeben hat. — Wismuthsalz. Wismuthoxyd wird durch concentrirte wässrige Lösung von schwefliger Säure in das basische Salz $2Bi_2O_3 . 3SO_3 + 5H_2O$ verwandelt. — Salze der Eisengruppe. Chromsalz: $2Cr_2O_3 . 3SO_2 + 16H_2O$. — Mangansalz: $2MnSO_3 + 5H_2O$ wird sowohl durch Einwirkung schwefliger Säure auf Mangancarbonat als durch Umsetzung zwischen einem Alkalisulfit und Manganacetat gewonnen. — Nickelsalze: $NiSO_3 + 6H_2O$; wird die grüne Lösung auf einem 150° warmen Oelbade rasch verdunstet, so erhält man ein Salz $NiSO_3 + 4H_2O$. — Kobaltsalze. Es bestehen die beiden Verbindungen $CoSO_3 + 5H_2O$ (Muspratt) und $CoSO_3 + 3H_2O$ (Rammelsberg). — Zinnsalz. Wird frisch gefälltes, ausgewaschenes Zinnoxydulhydrat mit schwefliger Säure behandelt, so erhält man ein urangelbes Pulver, welches sich in schwefliger Säure theilweise löst. Diese Lösung lässt bei gelindem Erwärmen ein grauweisses Pulver ausfallen. Beim Kochen scheidet sich wasserfreies Zinnoxydul aus. Das gelbe Salz gab aus verschiedenen Präparaten

Zahlen, welche auf $5SnO, 2SO_2 + 20H_2O$ und $8SnO, 2SO_2 + 20H_2O$ passen; dem grauen Pulver kommt ungefähr die Formel $11SnO, 2SO_2 + 20H_2O$ zu. — Doppelsalze der Alkalien. Aus Lösungen der Doppelsalze der Alkalien, welche durch Zusatz berechneter Mengen Carbonat zur Lösung des sauren Sulfits erhalten werden, scheiden sich Krystalle nur bei anhaltender Winterkälte aus. Die Untersuchung derselben hat sich Verfasser noch vorbehalten. Alkohol, besser noch Aether fällt aus solchen Lösungen glänzende feine Kryställchen, welche sich beim Erwärmen und Glühen wie die neutralen Alkalisalze verhalten und stark schweflig schmecken. — Natriumkaliumsulfit: $NaSO_2.OK + 2H_2O$; $KSO_2.ONa + 2H_2O$. — Kaliumlithiumsulfit. Wird die saure Lösung des Lithiumsulfites mit der berechneten Menge Kaliumcarbonat versetzt, zur Syrupdicke eingedampft und dann längere Zeit in eine Kältemischung von Schnee und Kochsalz gestellt, so erhält man glänzende Krystalle des Salzes $2KLiSO_3 + H_2O$. — Natriumlithiumsulfit. Eine gemischte Lösung beider Salze lässt auf dem Wasserbade sternförmig verwachsene kleine Kryställchen des Salzes $Li_2SO_3 + H_2O$ (siehe oben) auskrystallisiren; wird die Mutterlauge in eine Kältemischung gestellt, so fallen feine wasserhelle monokline Prismen es Doppelsalzes $Na_2.SO_3 + 6Li_2SO_3 + 8H_2O$ aus.

Schertel.

Künstliche Darstellung des Pharmakoliths von H. Dufet (*Compt. rend.* 106, 1238—1240). Wenn man eine Schaale mit Dinatriumarseniat in eine zweite, grössere Schaale mit Calciumnitrat stellt und dann beide mit Wasser anfüllt, so bilden sich in Folge der Diffusion Krystallgruppen auf dem Rande der inneren Schaale. Die Verbindung hat die Formel $CaHAsO_4 + 2H_2O$ (nicht $2^1/_2 H_2O$) und stimmt krystallographisch mit dem Pharmakolith überein, wie die vom Verfasser und von des Cloiseaux (siehe ebendaselbst 1215 bis 1217) ausgeführten Messungen zeigen.

Gabriel.

Organische Chemie.

Ueber eine neue Isoölsäure, die feste Oelsäure von M. C. und Al. Saytzeff (*Journ. pract. Chem.* 37, 269—290). Die bei der Destillation der Oxystearinsäure im luftverdünnten Raum neben Oxystearinsäure und gewöhnlicher Oelsäure erhaltene feste Oelsäure (*diese Berichte* XIX, Ref. 541—543) ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Aether. Aus letzterem krystallisirt sie in farblosen, rhombischen Tafeln. Der Schmelz- und Erstarrungs-

punkt liegt bei 44—45°. Von der Elaïdinsäure unterscheidet sie sich durch ihre krystallinische Form und überhaupt durch ihr Aeusseres. Mit Brom liefert die feste Oleïnsäure ein Bromid, welches bei der Reduction mit Zink und Salzsäure wieder zu fester Oelsäure wird, welches von Silberoxyd nur in der Wärme angegriffen wird u. z. unter Bildung einer der gewöhnlichen Dioxystearinsäure isomeren Dioxystearinsäure, Schmp. 76—78°, welche auch bei der Oxydation der festen Oelsäure mit Kaliumpermanganat entsteht. Diese Dioxystearinsäure liefert mit Jodwasserstoff eine Jodstearinsäure, welche bei der Reduction zu gewöhnlicher Stearinsäure wird. Die aus der festen Oelsäure und Jodwasserstoff hergestellte Jodstearinsäure liefert bei Behandlung mit alkoholischem Kali nur feste Oelsäure, während die aus gewöhnlicher Oelsäure bereitete Jodstearinsäure unter denselben Bedingungen eine feste und eine flüssige liefert. Letztere wird danach als eine β-, erstere als eine α-Jodstearinsäure aufgefasst, und weiter der gewöhnlichen Oelsäure die Formel $CH.(CH_2)_{13}.CH:CH.CH_2.CO_2H$, der festen aber die folgende $CH_3.(CH_2)_{13}.CH_2.CH:CH.CO_2H$ zugesprochen. Schmelzendes Kalihydrat erzeugt aus der festen Oelsäure, wie aus der flüssigen und aus Elaïdinsäure, neben Essigsäure, Palmitinsäure. Von concentrirter Schwefelsäure unterhalb einer Temperatur von 45° wird die feste Oelsäure in eine Oxystearinsäure verwandelt, welche zum Unterschied von der ihr sonst sehr ähnlichen Isomeren unter einem Druck von 100 mm unzersetzt destillirt. Wirkt die Schwefelsäure aber bei ca. 65° auf feste Oelsäure, so entsteht fast nur die Oxystearinsäure, welche bei der Destillation in Oelsäure und Wasser zerfällt.

Schotten.

Die Anilide und Toluide der Glycosen von B. Sorokin (*Journ. f. prakt. Chem.* 37, 291—317). Die Anilide siehe *diese Berichte* XX, Ref. 783; Dextrose-*p*-toluid und Galactose-*p*-toluid sind krystallisirte Körper, die, wie die Anilide, nach links drehen. Die Glycosen spricht der Verfasser, wie Tollens, als Lactone an und glaubt, dass in den Aniliden nicht der Lactonsauerstoff, sondern das für die Glycosen charakteristische Hydroxyl, welches er das lactonische nennt, durch den Anilinrest ersetzt ist.

Schotten.

Wirkung von Anilin auf Isosaccharin von B. Sorokin (*Journ. f. prakt. Chem.* 37, 318—320). Anilin vereinigt sich mit Isosaccharin, wenn man das dreifache Gewicht des ersteren ganz kurze Zeit bei 110—115° einwirken lässt, ohne Wasserabspaltung. Mit Aether gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt bildet das Product farblose Nadeln, die bei 165° ohne Zersetzung schmelzen; leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Beim Kochen mit Kalkwasser zerfällt der Körper in Anilin und Isosaccharinsäure; er wird sonach als ein Anilid der Saccharinsäure $C_5H_{11}O_4.CO.NHC_6H_5$ aufzufassen sein.

Schotten.

Ueber Jodphenolsulfonsäuren von Fr. Kehrmann (*Journ. für prakt. Chem.* 87, 334—342). In der Dijod-*p*-phenolsulfosäure (*diese Berichte* XXI, Ref. 250) nehmen die Jodatome die Stellen neben dem Hydroxyl ein, denn bei kurzem Kochen mit concentrirter Salpetersäure geht sie glatt in Pikrinsäure über. Chromsäure oxydirt in der Kälte zu Metadijodchinon (*diese Berichte* XVI, 3067). *o*-Jod-*o*-Kresol-*p*-sulfosäure, nach der loc. cit. angegebenen Methode dargestellt, krystallisirt, wie die Dijodphenolsulfosäure, mit 3 Mol. Wasser; das Baryumsalz mit 4 Mol. Wasser. Heisse concentrirte Salpetersäure verwandelt die Säure in Dinitro-*o*-kresol. Schmp. 86°; Chromsäure in *m*-Jodtoluchinon, Schmp. 115°. Schotten.

Ueber Dijodphenolsulfosäure von Fr. Kehrmann ist eine Antwort auf die persönlichen Bemerkungen Ostermeyers (*diese Berichte* XXI, Ref. 250). Schotten.

Beiträge zur Kenntniss des Phenylhydrazins von C. Willgerodt und M. Ferko (*Journ. für prakt. Chem.* 87, 345—358). Pikrylphenylhydrazin aus Pikrylchlorid und Phenylhydrazin in kalter alkoholischer Lösung dargestellt krystallisirt aus Aether in blattrothen Blättchen, Schmp. 172°. Fischer giebt 181° an (*Ann. Chem. Pharm.* 190, 132) und ein bei dieser Temperatur schmelzendes, aber kohlereicheres Product erhielten auch die Verfasser bei Anwendung von Wärme während der Reaction. Erwärmt man das Pikrylhydrazin länger mit Alkohol, so entstehen noch höher schmelzende Körper. Beim Aufkochen mit Eisessig geht das Pikrylphenylhydrazin glatt in das bei 247.5° schmelzende Dinitrosonitrazobenzol über, $C_6H_5N : N . C_6H_2NO_2 . (NO)_2$. Derselbe Körper entsteht bei mehrstündigem Kochen mit concentrirter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure; seine Sulfosäure bei längerem Erhitzen desselben mit einem Gemisch von englicher und rauchender Schwefelsäure. *α*-Dinitrohydrazobenzol, aus *α*-Dinitrochlorbenzol und Phenylhydrazin bei mehrtägiger Einwirkung in kalter alkoholischer Lösung dargestellt, schmilzt bei 120°. Quecksilberoxyd zur heissen alkoholischen Lösung gefügt, oxydirt zu *α*-Dinitroazobenzol, Schmp. 117°; Eisessig, Salzsäure, auch Wasser allein erzeugen in der Kochhitze Dinitrosoazobenzol, Schmp. 175°. Dasselbe entsteht beim Erhitzen von Dinitrochlorbenzol mit Phenylhydrazin und Alkohol im Rohr auf 130°. Das von dem Verfasser das Laubenheimer'sche genannte Dinitrochlorbenzol wird von alkoholischer Phenylhydrazinlösung in der Kälte und in der Wärme in *o*-Nitro-*m*-chlorhydrazobenzol, Schmp. 140°, verwandelt. Quecksilberoxyd oxydirt dasselbe zu *o*-Nitro-*m*-chlorazobenzol, Schmp. 94°; Eisessig oder Mineralsäuren verwandeln es in *o*-Nitroso-*m*-chlorazobenzol, Schmp.

137°. — Durch Erhitzen von Nitrohalogenbenzolen mit salzsaurem Phenylhydrazin haben sich unsymmetrisch substituirte Phenylhydrazine nicht darstellen lassen. Schotten.

Darstellung und Charakteristik zweier isomerer Acetonchloroforme mit Berücksichtigung der dabei entstehenden Nebenproducte von C. Willgerodt und Ad. Genieser (*Journ. für prakt. Chem.* **37**, 361—374). Eine gute Ausbeute an Acetonchloroform (*diese Berichte* XIV, 2154) erhält man, wenn 500 g Aceton und 1000 g Chloroform, einen Kolben nur bis zur Hälfte füllend und fortwährend abgekühlt, innerhalb 2—3 Tagen allmählich und unter Umschütteln mit gepulvertem Kalihydrat versetzt werden. Nach 1—2 Tagen filtrirt man und destillirt das Filtrat, wobei zuerst Aceton und Chloroform, dann bei 170° flüssiges Acetonchloroform übergeht. Dieses hat die Zusammensetzung: $Cl.O.C(CH_3)_2CHCl_2$, oder $(CH_3)_2:C\overset{O}{\cdots}\overset{m}{C}l—CHCl_2$. In geschlossenen Röhren, vor Feuchtigkeit und Licht geschützt, hält es sich unverändert. An feuchter Luft geht es in das isomere feste Acetonchloroform, $HO.C:(CH_3)_2CCl_3$ über. Ersteres ist eine Chloroxy-, dieses eine Hydroxyverbindung. Phosphorchlorid erzeugt aus dem flüssigen Acetonchloroform neben Salzsäure und Phosphoroxychlorid eine gegen Wasser und Sodalösung beständige, die Schleimhäute angreifende, bei 151° siedende Flüssigkeit, $C_4H_6Cl_2O$; die Producte der Einwirkung auf festes Acetonchloroform (*diese Berichte* XX, 539). Mit Benzol, Toluol und *p*-Xylol unter Zusatz von Aluminiumchlorid vereinigen sich festes und flüssiges Acetonchloroform zu denselben Condensationsproducten, das flüssige geht also während der Reaction in das feste über. Mit Benzol entsteht, je nachdem man wenig oder viel davon anwendet, und die Componenten kürzere Zeit oder mehrere Wochen lang auf dem Wasserbade aufeinander wirken lässt: Monophenyldichlorpseudobutylalkohol, $HO.C:(CH_3)_2.CCl_2C_6H_5$, Sdp. 217°; resp. Diphenylmonochlorpseudobutylalkohol, Sdp. 239°; resp. Triphenylpseudobutylalkohol, Sdp. 260°. Tetraphenylisobutan wird in den pechartigen Rückständen vermuthet. Toluol und *p*-Xylol liefern analoge Producte, welche, wie jene, einen eigenthümlichen Pilzgeruch besitzen. Schotten.

Isomerisationserscheinungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} I. Abth. von Al. Faworsky (*Journ. f. prakt. Chem.* **37**, 382—395). Siehe *diese Berichte* XX, Ref. 783 und *diese Berichte* XXI, Ref. 177.

Ueber die Einwirkung von Natrium auf Homologe des Cyanäthyls von E. von Meyer (*Journ. f. prakt. Chem.* **37**, 396—407). Kyanpropin, $C_{12}H_{21}N_3$, im Wesentlichen nach *diesen Berichten* XIII,

1985 aus Cyanpropyl und Natrium hergestellt, bildet, aus Aether umkrystallisirt, farblose Prismen, Schmp. 115°, löslich in 1572 Th. Wasser von 23° u. z. mit alkalischer Reaction. Concentrirte Salzsäure verwandelt das Kyanpropin bei 180° in die Oxybase $C_{12}H_{20}N_2O$, Schmp. 97.5°, löslich in 1497 Th. Wasser von 23°. Sie gleicht im Uebrigen der Oxybase des Kyanäthins. In analoger Weise wirkt Natrium auf alle primären Cyanide, d. h. solche, in welchen das Cyan mit CH_2 verbunden ist. Behandelt man Isopropylcyanid mit Natrium, so resultirt unter Gasentwickelung ein halbfester Rückstand, aus welchem Wasser Natron, Ammoniak, Cyannatrium und isobuttersaures Natrium regenerirt, während ein Oel hinterbleibt. Aus dem Oel setzen sich spärliche Krystalle ab, Schmp. 241°, von der Zusammensetzung $C_{19}H_{34}N_6$. Mit Platinchlorid bildet diese Verbindung ein schönes Doppelsalz. Das über den Krystallen stehende Oel gab an Säuren eine Base $C_{12}H_{22}N_2$ ab, die bei etwa 240° siedet und nach dem Ueberdestilliren mit Wasserdampf und Waschen mit Petroleumäther aus Aether in Nadeln krystallisirt, Schmp. 137°. Diese Base wird durch Uebermangansäure leicht zu Diisobutyramid $(C_3H_7CO)_2NH$ (*diese Berichte* XV, 981) oxydirt. Letzterer Körper ist auch neben der Base in dem rohen Oel enthalten. Schotten.

Verhalten des Cyanisobutyls und Cyanisoamyls gegen Natrium von J. Tröger (*Journ. f. prakt. Chem.* 37, 407—411). Kyanbutin, $C_{15}H_{27}N_3$, entsteht aus Cyanisobutyl (Valeronitril) und Natrium; es krystallisirt und ist unzersetzt destillirbar. Salzsäure bei hoher Temperatur oder salpetrige Säure verwandeln es in die bei 88—89° schmelzende Oxybase. — Kyanamylin, $C_{18}H_{33}N_3$, aus Capronitril und Natrium hergestellt, destillirt unzersetzt, krystallisirt und schmilzt bei 53°. Salpetrige Säure verwandelt es in eine krystallisirte Oxybase $C_{18}H_{32}N_2O$. Schotten.

Zur Kenntniss der Bildungsweise des Kyanäthins aus Cyanäthyl von E. von Meyer (*Journ. f. prakt. Chem.* 37, 411—413). Bringt man Natrium zu Cyanäthyl, welches in der gleichen Menge absoluten Aethers gelöst ist, so entwickelt sich Aethan und es scheidet sich ein Gemisch von Cyannatrium und muthmasslich Natriumäthylcyanid ab. $2CH_3 . CH_2 . CN + 2Na = C_2H_6 + NaCN + CH_3 . CHNa . CN$. Natriumäthylcyanid zerfällt mit Wasser unter Abscheidung eines Oeles, welches nach Verdunsten von etwas Cyanäthyl Krystalle eines polymeren Cyanäthyls, Schmp. 47—48°, Sdp. 258°, absetzt. Kyanäthin entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf in Aether gelöstes Cyanäthyl nicht, wohl aber, wenn man die bei dieser Reaction abgeschiedenen Natriumverbindungen mit Cyanäthyl auf 150° erhitzt. Diese Untersuchung wird fortgesetzt. Schotten.

Untersuchungen über Perseït von Maquenne (*Compt. rend.* 106, 1235 — 1238). Verfasser hat nach dem Verfahren von Müntz und Marcano (*diese Berichte* XVII Ref. 428) aus den Früchten von Laurus persea Perseït (Schmp. 188°; corr.) dargestellt und zwar in einer Ausbeute von 1.5 pCt., während die Genannten 6 — 8 pCt. erhielten. Daneben wurde eine im Wesentlichen aus Invertzucker bestehende Zuckerart beobachtet. Perseït hat die Formel $C_6H_{14}O_6$, wie durch Analyse gefunden und durch Raoult's Methode bestätigt wurde. Die Hexaacetylverbindung $C_6H_8O_6(C_2H_3O)_6$, welche durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink entsteht, fällt aus Alkohol als weisses Krystallpulver aus, ist unlöslich in Wasser und schmilzt bei 119° (corr.). Der Hexabutyryläther, eine zähe Flüssigkeit, welche gegen 300° im Vacuum unter allmählichem Zerfall kocht, wird mittelst Butyrylchlorids und etwas Zink bereitet. Um Hexanitroperseït $C_6H_8O_6(NO_2)_6$ zu erhalten, wird Perseït in Salpetersäure gelöst, mit Schwefelsäure versetzt, das Ganze in Wasser gegossen und die entstandene Fällung aus Alkohol umkrystallisirt; die Substanz stellt meist centrisch gruppirte Nadeln dar, ist in Wasser unlöslich, erweicht gegen 132°, schmilzt bei 138° (corr.) und detonirt durch Schlag, aber nicht durch Erhitzen. — Alle drei Derivate geben bei der Verseifung wieder Perseït. Letzteres ist also gleich Mannit und Dulcit ein sechsatomiger Alkohol. Gabriel.

Ueber eine aus Pfirsichgummi entstehende Zuckerart von R. W. Bauer (*Landwirthsch. Vers.-Stat.* XXXV, 33). Pfirsichgummi wurde mit 5 procentiger Schwefelsäure 4 Stunden lang gekocht, das Product mit Kreide neutralisirt, das Filtrat zum Syrup eingedampft, und letzterer mit Alkohol extrahirt. Beim Verdunsten desselben hinterblieb eine dicke Masse, welche nach längerer Zeit erstarrte. Aus Methylalkohol wurden feine, strahlenformig gruppirte Krystalle gewonnen. Das Drehungsvermögen ist $(\alpha)_D = + 76.02$, eine Zahl, die nur unwesentlich von der abweicht, welche für reine Galactose aus Agar-Agar ermittelt wurde. Freund.

Ueber die Alkaloïde der Wurzel von Scopolia japonica von E. Schmidt und H. Henschke (*Arch. der Pharm.* 26, 185 — 203). Zur Gewinnung der Alkaloïde wurden 10 kg der grob gepulverten Scopoliawurzel mit 90 procentigem Alkohol erschöpft, die filtrirten Auszüge vom Alkohol befreit und der Rückstand bis auf etwa 1 L eingedampft. Aus dem dunkelbraunen Syrup schied sich nach einigem Stehen eine körnig krystallinische Substanz von fettartigem Charakter aus, welche durch Filtration getrennt und mit etwas Alkohol gewaschen wurde. (Vergl. das folgende Referat.) Das Filtrat versetzte man hierauf mit Kaliumcarbonat im Ueberschuss, schüttelte mit Chloro-

form aus und entzog diesem Lösungsmittel, nachdem die Hauptmenge desselben abdestillirt war, die Basen durch verdünnte Schwefelsäure. Die saure Lösung wurde nun schwach alkalisch gemacht, wiederum filtrirt und dann mit einem Ueberschuss von Potasche behandelt. Die ausgeschiedenen, mit Kaliumsulfat verunreinigten Krystalle wurden mit Chloroform ausgezogen, die Mutterlauge ebenfalls mit diesem Lösungsmittel erschöpft und beide Extracte vereinigt. Beim Verdunsten des Chloroforms hinterblieb ein Syrup, der durch Behandlung mit Aether etwas heller wurde, aber nicht zur Krystallisation zu bringen war. Er wurde daher in verdünnter Salzsäure gelöst und der fractionirten Fällung mit Goldchlorid unterworfen. Aus den ersten, harzartig zusammenballenden Fällungen resultirte eine relativ geringe Menge eines hochgelb gefärbten Doppelsalzes, welches nach öfterem Umkrystallisiren bei 198—200° schmolz und sich als Hyoscin-Goldchlorid erwies. Der bei der dritten Fällung gewonnene Niederschlag hatte meist eine mehr pulverige Beschaffenheit. Derselbe löste sich rasch und leicht in heissem Wasser, um sich beim Erkalten in goldgelben, bei 159 — 160° schmelzenden Blättchen auszuscheiden. Bei weiterer Prüfung zeigte es sich, dass dieselben aus Hyoscyamin-Goldchlorid bestanden. Aus den übrigen Fällungen, sowie aus den Mutterlaugen wurde ein gelbes, flockiges Golddoppelsalz erhalten, das sich als Atropin-Goldchlorid vom Schmelzpunkt 136 — 138° erwies. Da die Quantitäten dieser Golddoppelsalze, welche sich in den selbst dargestellten und in den aus Fabriken bezogenen Präparaten vorfanden, bedeutend von einander abweichen, so liegt die Vermuthung nahe, dass sowohl das Alter der Pflanze, als auch der Standort und die Zeit, zu welcher das Material eingesammelt wird, einen wesentlichen Einfluss auf den Gehalt und die chemische Natur der erzeugten Alkaloïde ausüben. Aus den stark eingedampften Mutterlaugen wurde noch eine gewisse Menge von Tropin und Atropasäure isolirt, die wahrscheinlich durch secundäre Zersetzung entstanden sind.

Freund.

Ueber einige stickstofffreie Bestandtheile der Wurzel von Scopolia japonica von H. Henschke (*Arch. der Pharm.* 26, 203—214). Der Verfasser hat das Scopoletin, welches nach den Angaben Eykmann's ein Spaltungsproduct des Glycosides Scopolin ist, hergestellt, indem er den Wurzelextract mit verdünnter Schwefelsäure einige Stunden erhitzte und dann mit Aether auszog. Letzterer hinterlässt dann eine beträchtliche Menge unreinen Scopoletins, welches, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, den von Eykmann angegebenen Schmelzpunkt 198—199° zeigte. Die Ausbeute betrug 0.156 pCt. Bei der Vergleichung dieses Stoffes mit der Chrysatropasäure, dem in Atropa Belladonna enthaltenen Schillerstoff, hat es sich gezeigt, dass beide identisch sind. Die Analysen des Verfassers deuten auf die

Formel $C_{10}H_8O_4$ und es wird der Vermuthung Ausdruck gegeben, dass das Scopoletin, resp. die Chrysatropasäure, das noch nicht synthetisirte Methyläsculetin vorstellen. — Der Verfasser hat ferner das Präparat untersucht, welches im Handel unter der Bezeichnung Rotoïn vorkommt. Dieser Name ist von Langgaard einem Alkaloïd gegeben worden, welches neben Scopoleïn sich in der Wurzel von Scopolia japonica vorfinden soll. Das Rotoïn des Handels stellt ein weissliches, amorphes Pulver von fettähnlichem, schwach ranzigem Geruche dar. Beim Erhitzen desselben mit verdünnter Schwefelsäure schied sich eine ölige, beim Erkalten erstarrende Masse ab, die in vacuo destillirt, zwischen 200—240° überging und aus Alkohol krystallisirt, bei 42° schmolz. Der Körper ist eine kohlenstoffreiche Fettsäure, deren Silbersalz im Mittel 53.75 pCt. Kohlenstoff, 8.55 pCt. Wasserstoff, 28.69 pCt. Silber enthält. Eine weitere Untersuchung zeigte, dass diese Säure nur das Verseifungsproduct jener körnig-krystallinischen, fettartigen Substanz ist, welche in der Scopoliawurzel in beträchtlicher Menge vorhanden ist. (Vergl. das vorangehende Referat.)

Freund.

Notiz über die Alkaloïde der Scopolia Hardnackiana von E. Schmidt (*Arch. der Pharm.* 26, 214). Die im Mai gesammelte Wurzel von Scopolia Hardnackiana wurde in ähnlicher Weise, wie vorher (vergl. die vorangehenden Referate), extrahirt und das Extract mit Goldchlorid behandelt. Es liess sich auf diese Weise Hyoscyamin-Goldchlorid isoliren.

Freund.

Verhalten des Coffeïns gegen Jodwasserstoffsäure, Chlorjod etc. von M. Wernecke (*Arch. der Pharm.* 26, 233—248). Coffeïn liefert, wenn man es mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 175° erhitzt, dieselben Producte wie bei der Zersetzung mit Salzsäure, nämlich Kohlensäure, Ameisensäure, Glycocoll, Ammoniak und Methylamin; ausserdem wird etwas Phosphorwasserstoff und Jodphosphonium gebildet. Aethylenbromid verbindet sich mit Coffeïn nicht, Jodäthyl nur sehr schwierig, während Jodmethyl, wie Schmidt gezeigt hat, schon bei niedrigen Temperaturen sich mit dem Alkaloïd vereinigt. Durch Auflösen von Coffeïn in Salzsäure, Zusatz von Natriumnitrit und etwas Jodkalium gewinnt man bräunlichgelbe Krystalle von salzsaurem Coffeïnchlorjod, $C_8H_{10}N_4O_2 . JCl + HCl$, welche bei 182° schmelzen. Durch Behandlung mit Ammoniak wird daraus die Base regenerirt. Erhitzt man die Chlorjodverbindung auf 180—190°, zieht das Product mit Chloroform aus und behandelt den Verdunstungsrückstand mit Wasser, so werden Nadeln vom Schmelzpunkt 185° erhalten, welche verunreinigtes Chlorcoffeïn sind. Versuche, aus diesem mittelst Jodmethyl und Natrium zum Tetramethylxanthin zu gelangen, führten zu keinem Resultat.

Freund.

Ueber Wrightin und Oxywrightin von Herrmann Warnecke (*Arch. d. Pharm.* 26, 248—261). In den Samen von Wrightia antidysenterica, R. Br., hat Stenhouse vor einer Reihe von Jahren das Vorhandensein eines Alkaloïdes nachgewiesen, welches er Wrightin nannte. Doch gelang es ihm nicht, die Base oder eines ihrer Salze in krystallisirter Form zu erhalten. Dem Verfasser ist es nun geglückt, den Körper in reinem Zustande zu gewinnen, indem er die fein zerriebenen Samen zur Entfernung der fetten Oele erst mit Aether extrahirte und dann mit alkoholischer Salzsäure auszog. Nach Verjagung des Alkohols und Digestion des Rückstandes mit Wasser wird die klare, braune Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von concentrirtem Ammoniak gefällt und der Niederschlag nach 12 Stunden auf Leinen gesammelt. Nachdem man ihn gehörig abgepresst, wird er mit Sand verrieben und noch feucht mit Canadol oder Petroleumäther erschöpft. Beim Verdunsten des Lösungmittels bleibt ein gelblicher Rückstand, der aus Alkohol unter Zusatz von Wasser in farblosen, seideglänzenden Krystallen von der Zusammensetzung $C_{24}H_{40}N_2$ und vom Schmelzpunkt 122° anschiesst. Dieselben haben alkalische Reaction, schmecken intensiv bitter und sublimiren. Sie lösen sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Petroleumäther, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff. Aus den Salzlösungen fällt Ammoniak und Natriumcarbonat eine zähe Masse. Das Platindoppelsalz, $C_{24}H_{40}N_2 . 2HCl . PtCl_4$, besteht aus grossen, orangerothen Krystallen. Das Chlorhydrat $C_{24}H_{40}N_2 . 2HCl$ sowohl, wie das Nitrat $C_{24}H_{40}N_2 . 2HNO_3$ bilden mikroscopische Nadeln. Das Oxalat fällt als schwerer Niederschlag, wenn man alkoholische Lösungen von Wrightin und Oxalsäure zusammenbringt. Aus allem Diesem ergiebt es sich, dass das Wrightin identisch ist mit dem Conessin, welches Faust aus der Rinde der westafrikanischen Apocynacee Holarrhena Africana, D. C., hergestellt hat. Freund.

Physiologische Chemie.

Ueber die Aufnahme von Stickstoff seitens des Bodens; Antwort auf Schlösing's Bemerkungen von Berthelot (*Compt. rend.* 106, 1214—1215). Bezieht sich auf die Discussion in *diesen Berichten* XXI, Ref. Heft 8, S. 362. Gabriel.

Untersuchungen über die Aufnahme von Stickstoff seitens des Bodens und der Pflanzen von Arm. Gautier und R. Drouin (*Compt. rend.* 106, 1232—1234). Verfasser resumiren noch einmal die Ergebnisse ihrer Untersuchungen, welche in *diesen Berichten* XXI, Ref. Heft 8, S. 361 bereits mitgetheilt worden sind. Gabriel.

Das Spectrum des Methämoglobins in saurer Lösung besteht nach Henri Bertin-Sans (*Compt. rend.* 106, 1243—1245) aus vier Linien, deren Mitten den Wellenlängen 633, 580, 538.5 und ca. 500 Millionstel mm entsprechen (wie auch Jaederholm fand) und von denen die erste am stärksten, die zweite am schwächsten ist. Gabriel.

Ueber die Schwankungen der Oxyhämoglobinmenge und der Reductionswirkung desselben beim typhösen Fieber von A. Hénoque und G. Baudouin (*Compt. rend.* 106, 1245—1248). Siehe die dem Original beigefügten Curven. Gabriel.

Ueber Beziehungen zwischen der Werthigkeit der Elemente und ihrer biologischen Wirkung von J. Blake (*Compt. rend.* 106, 1250—1252). Vorliegende Arbeit schliesst sich an die in *diesen Berichten* XIX, Ref. 107 und 578 citirten, an. Gabriel.

Zur Kenntniss der Stoffwechselproducte des Cholerabacillus von L. Brieger (*Berl. klin. Wochenschr.* 1882, No. 44). Nach Verfassers Anschauung wirken die pathogenen Bacterien dadurch, dass sie im Körper ihres Wirthes perverse Umsetzungen anregen. Koch leitet auch die dem Choleraprozesse eigenartigen Erscheinungen von giftigen Stoffwechselproducten der Kommabacillen her. Die chemische Thätigkeit der Choleraträger tritt uns in recht greifbarer Gestalt schon entgegen auf der Koch'schen Nährgelatine in der diagnostisch so wichtigen Poehl-Bujwid'schen Cholerarothreaction. Der dieser Reaction zu Grunde liegende Farbstoff ist vom Verfasser isolirt und als ein Indolabkömmling erkannt worden. Auch wurde vom Verfasser stets Indol auf eiweisshaltigem Nährboden von Cholerabacillen gefunden. Nach Salkowski (*Virch. Arch.* CX, 366) vermögen die Cholerabacillen das von ihnen gebildete Ammoniak sehr rasch zu salpetriger Säure zu oxydiren, die im Verein mit Indol in concentrirter Schwefelsäure das Choleraroth liefert. Bei Gegenwart von sehr wenig Indol und salpetriger Säure in den Choleraculturen erzielt man durch concentrirte Schwefelsäure das Cholerablau, einen im durchfallenden Licht prächtig blau fluorescirenden Farbstoff. Die Cholerafarbstoffe zeigen spectroskopisch einen charakteristischen Absorptionsstreifen. Das Choleraroth ist ein echter Farbstoff und wahrscheinlich Azoindol (Nencki, *diese Ber.* VIII, 225). Behufs Darstellung der giftigen Prinzipien der Cholerabacillen, welche vorzugsweise in der Reihe der Basen zu suchen sind, verarbeitete Verfasser

einige zwanzig Kilo Rindfleisch, die, mit Koch'schen Kommabacillen beschickt, einige Wochen lang bei Bluttemperatur gehalten werden. In 4—6 Wochen war gewöhnlich das fein zerhackte Rindfleisch völlig aufgelöst, die Commabacillen bildeten dicke, schmutzig weisse Rasen, von denen sich Fetzen loslösten und zu Boden fielen. Es wurden gefunden: 1. beträchtliche Mengen von Pentamethylendiamin (Cadaverin), $C_5H_{14}N_2$; 2. Putrescin, $C_4H_{12}N_2$; 3. Methylguanidin, $C_2H_7N_3$; 4. eine Base von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_3H_8N_2$; 5. Methylamin; 6. Trimethylamin; 7. eine als leicht lösliches Platindoppelsalz erhaltene Base, deren Menge zur Analyse nicht ausreichte. Base 3 und 4 sind Krampfgifte, Base 7 tödtete die Versuchsthiere unter stetiger Herabsetzung der Temperatur. Auch auf andere Nährböden, u. A. sterilisirten menschlichen Dünndarminhalt, wurden Cholerabacillen ausgesäet und stets dabei Pentamethylendiamin, auf Blutserum hingegen viel Putrescin gefunden. Bezüglich der klinischen Bedeutung dieser Basen für den Choleraprocess muss auf das Original verwiesen werden.

Brieger.

Ueber die eiweisssparende Wirkung der Cellulose bei der Ernährung der Herbivoren von W. v. Knieriem (*Zeitschr. f. Biolog.* 24, 293—305). Gegenüber Weiske (*diese Berichte* XIX, Ref. 878) hält Verfasser an der eiweisssparenden Wirkung der Cellulose fest (vergl. auch Henneberg und Stohmann, ibid. 158). Er vertheidigt seine Versuche gegenüber der Kritik Weiske's; gegen die von letzterem aus seinem Hammelversuch gezogenen Schlüsse macht er geltend, dass die Verdaulichkeit des Haferstroheiweiss mit 13.91 pCt. zu niedrig angenommen [1]) sowie dass der Stickstoff der Stoffwechselproducte nicht berücksichtigt sei. Nach Untersuchungen von C. Koch enthielt der Koth von mit stickstofffreier Rohfaser und Zucker gefütterten Kaninchen auf 100 g verdauter Trockensubstanz 0.4 g Stickstoff in Aether und Alkohol und 0.7 g in Aetheralkohol und Wasser löslich. — Der Einfluss des Ernährungszustandes auf die Verdauung der Nahrungsstoffe [2]) zeigte sich in einem von Koch unter Leitung des Verfassers ausgeführter Versuch; bei einem Kaninchen, welches mit Zucker und stickstofffreier Rohfaser gefüttert wurde, sank die Verdaulichkeit der letzteren von 57.64 auf 34.29 pCt.

Herter.

Ueber die Einwirkung des Alloxantins auf das Blut von N. Kowalewsky (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1887, 658—659, 676—678). Aus Spectralbeobachtungen schliesst Verfasser, dass das Alloxantin das Oxyhämoglobin zu Hämoglobin reducirt und sich

---

[1]) Dietrich und König fanden 42.4 pCt. verdaulich.

[2]) Vergl. Pfeiffer, *Journ. f. Landwirth.* 1885, 173.

dabei zu solchen Producten oxydirt, die im Stande sind, bei Luftzutritt das reducirte Hämoglobin in Methämoglobin zu verwandeln. Alloxan oxydirt Hämoglobin zu Methämoglobin, wirkt aber nicht auf Oxyhämoglobin (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 652). Herter.

Untersuchungen über die physiologische Wirkung von Kaliumnitrat und den Mechanismus dieser Wirkung von A. Mairet und Combemale (*Compt. rend. soc. de biolog.* 1887, 57—59, 63—65). Die diuretische Wirkung kleiner Dosen (2 bis 12 g beim Menschen, 2 bis 5 g beim Hund) geht mit einer zackigen Schrumpfung der rothen Blutkörperchen einher. Wird die letztere durch Zufuhr von Wasser verhindert, so tritt keine specifische Diurese ein, der Harn wird nur um die Menge des zugeführten Wassers vermehrt [1]). Grosse Dosen, 1.30 bis 2.75 g pro kg bewirken schwere Symptome, 2.5 g wirken tödtlich. Ausser Reizung von Magen und Darm zeigt sich Mattigkeit, Herabsetzung von Respiration und Blutdruck u. s. w. Die Hauptwirkung macht sich auch hier am Blut geltend; es ist dickflüssig und leicht coagulirbar; post mortem sind die Venen mit Gerinnseln erfüllt. Herter.

Kritik von Leeds' Abhandlung über die Zusammensetzung und die Methoden der Analyse menschlicher Milch von A. V. Meigs (*Transactions of the college of physicians of Philadelphia*, 4. Ser., 8, 139—152). Meigs kritisirt eine von Leeds veröffentlichte Reihe von Analysen, welche derselbe nach Gerber-Ritthausen ausgeführt hat [2]). Als Mittel aus ca. 60 Bestimmungen giebt Leeds' die in folgender Tabelle unter I aufgeführten Zahlen; nach Meigs sind dagegen die aus Leeds' Einzelbestimmungen sich ergebenden Mittel die unter II aufgeführten.

	I.	II.
Eiweissstoffe	1.995	2.139
Zucker	6.936	7.738
Fett	4.131	4.637
Asche	0.201	0.237
Summe	13.268	14.750
Fester Rückstand [3])	13.267	14.637

[1]) Vergl. Mairet, *Montpellier médical* 1879.

[2]) *Transactions of the college of physicians of Philadelphia* 7, 1884.

[3]) Direct bestimmt bei 105° nach Zusatz von Alkohol (3 ccm) zu 5 g Milch und Abdampfen im Wasserbad.

Das specifische Gewicht fand Leeds im Mittel gleich 1.0313. Meigs bezweifelt die Genauigkeit der von Leeds angewandten Ritthausen'schen Kupfersulfatmethode für die Bestimmung der Eiweissstoffe. Er bleibt dabei [1]), dass die Frauenmilch nicht mehr als ca. 1 pCt. Caseïn enthalte, wie die von ihm angewandte Bestimmungsmethode ergiebt. Verfasser wägt nämlich 5 ccm Milch ab, trocknet auf dem Wasserbad zu constantem Gewicht (fester Rückstand) und verascht; er wägt ferner 10 ccm Milch ab, bringt dieselbe mit 20 ccm Wasser in eine enge graduirte 100 ccm Flasche, fügt 20 ccm Aether hinzu, schüttelt 5 Minuten, wiederholt dies nach Zusatz von 20 ccm Alkohol, lässt absitzen, giesst die ätherische Schicht ab, wäscht 5 mal mit je 5 ccm Aether nach und wägt den nach dem Verjagen des Aethers schliesslich bei 100° bleibenden Rückstand (Fett [2]). Die in der Flasche zurückgebliebene Flüssigkeit wird in einer Schale über dem Wasserbad zur Trockne verdampft, der Rückstand mit kochendem Wasser ausgezogen, wieder getrocknet und mit Wasser ausgezogen und dieser Process einige Male wiederholt. Das Gewicht des Rückstandes giebt nach Verfasser den Gehalt an Eiweiss (nach Abzug der Asche), ebenso das Gewicht des Wasserextracts den Gehalt an Zucker. Herter.

Wirkung der Galle auf die Magenverdauung, untersucht vermittelst der Gallenblasenmagenfistel von Ruggero Oddi (*Ann. di chim. e di farmacol.* 4. Ser., 5, 245). Unter Leitung von A. Marcacci hat Verfasser an Hunden Gallenblasenmagenfisteln hergestellt und abweichend von den bisherigen Anschauungen gefunden, dass das Einfliessen der Galle in den Magen die Verdauung nicht stört, zu keinen Beschwerden, Erbrechen u. s. w. führt und auch keine Fällungen in der Magenflüssigkeit verursacht. Herter.

Ueber den Durchgang von Pyridin durch den Organismus von Oechsner de Coninck (*Compt. rend. soc. de biolog.* 1887, 755 bis 756). Während nach His (*diese Berichte* XX, Ref. 729) das Pyridin, als Acetat eingeführt, in Methylpiridylammoniumhydroxid übergeht, verlässt nach Untersuchungen, welche Verfasser mit Bochefontaine anstellte, das als neutrales Chlorhydrat eingeführte Pyridin den Organismus unverändert. Hunde vertrugen Dosen von 0.75—1.25 g per os ohne Schaden. Die Base fand sich im Urin, im Speichel, in der exspirirten Luft. Aehnlich verhielten sich die von Verfasser mit Pinet dargestellten Pyridinbasen aus Steinkohlentheer, Cinchonin und Brucin. Herter.

---

[1]) Vergl. *Proceedings of the Philadelph. County med. soc.* 6, 1883/1884; *Philadelph. med. Times*, 1. July 1882.

[2]) Nach Leeds würde diese Fettbestimmung zu hohe Resultate geben (*Transactions of the college of physicians* 8, 153).

Bildung von Ammoniak bei Pankreasverdauung von Fibrin von E. Stadelmann (*Zeitschr. f. Biolog.* **24**, 261—266). Verfasser bestätigt den Befund von Hirschler (*diese Berichte* XIX, Ref. 722), dass die bei der Pankreasverdauung von Fibrin erhaltene Flüssigkeit bei der Destillation Ammoniak liefert, dessen Hauptmenge erst nach Zusatz von Magnesia usta übergeht. Es handelt sich hier sicher nicht um ein Fäulnissproduct, da Verfasser unter Zusatz von 0.11 pCt. Salicylsäure und Thymol mit gekochtem Fibrin arbeitete. Uebrigens hält er es nicht für ausgeschlossen, dass die zweite Portion des Ammoniak aus einer anderen unbekannten Verbindung durch die Magnesia gebildet wird, da die letztere nicht durch Natriumcarbonat ersetzt werden kann. Herter.

Einfluss der Carenz auf die Resistenz der Thiere gegen einige toxische Alkaloïde von G. H. Roger (*Compt. rend. soc. de biolog.* 1887, 176—167). Sulfoweinsaures Chinin tödtet ein normales Kaninchen peripher intravenös zu 0.06 g pro Kilogramm, von der Vena portae aus erst zu 0.16 g. Nach 24 stündiger Carenz ist peripher eine höhere Dose erforderlich 0.074 g, von der Vena portae aus dagegen eine niedrigere, 0.086 g; die Leber hat also ihre abschwächende Wirkung auf das Gift grösstentheils eingebüsst; giebt man aber dem Thier gleichzeitig, oder besser einige Stunden vorher Glycose, so steigt die toxische Dose von der Vena portae aus wieder auf 0.15 g. Aehnliches Verhalten wurde beim Meerschwein bei Zufuhr von Zucker oder Glycerin unter diesen Umständen beobachtet. Ebenso wurde die toxische Dose bei peripherer Injection von Atropinsulfat beim hungernden Thier erhöht gefunden, von 0.041 auf 0.052 g; von der Vena portae aus dagegen erniedrigt, von 0.192 auf 0.142 g; auch hier steigt nach Zufuhr von Zucker die tödtliche Dose wieder zur Norm. Beim Nicotin zeigte sich nach 5tägiger Carenz die Leber unfähig zur Abschwächung des Giftes; die toxische Dose war dieselbe für beide Wege der Injection. Diese Beobachtungen sprechen für die Abschwächung der giftigen Alkaloïde in der Leber[1]) sowie auch für die Bedeutung des Glycogengehalts derselben bei dieser Function. Herter.

[1]) Vergl. dagegen Chouppe und Pinet, Ref. in diesem Band, S. 61.

Analytische Chemie.

Beitrag zur Härtebestimmung des Wassers von E. v. Cochenhausen (*Journ. f. prakt. Chem.* 37, 413—416). Zur Herstellung der titrirten Seifelösung schlägt der Verfasser vor, an Stelle von Chlorcalcium-, Chlorbaryum- oder der von Fleck empfohlenen gesättigten Gypslösung eine Gypslösung zu verwenden, welche 12 deutliche Härtegrade besitzt, d. h. im Liter 0.120 g CaO enthält. Man stellt dieselbe am besten dar, indem man eine beliebige, nicht genau abgemessene Menge alkalifreien Kalkwassers, z. B. 100 ccm, welche je nach der Temperatur (0°—30°) 0.1381—0.1162 g CaO enthalten, mit $^1/_{10}$ Stickstoff Schwefelsäure unter Anwendung von Lakmus als Indicator titrirt. Man erhält auf diese Weise eine neutrale Gypslösung von bekanntem Kalkgehalt, welche man soweit verdünnt, dass im Liter 0.120 g CaO enthalten sind. Eine Gypslösung, welche 3 Wochen gestanden hat, enthält, einerlei ob gefällter oder gebrannter Gyps zur Darstellung verwendet worden ist, nach Untersuchungen des Verfassers in 1 Liter:

A	CaO	$CaSO_4$	$CaSO_4 . 2H_2O$
8°	0.805 g	1.955 g	2.472 g
14°	0.827 g	2.008 g	2.540 g
20°	0.847 g	2.057 g	2.601 g

Schotten.

Kritische Versuche über die Bestimmung von Kalium, Rubidium und Ammonium mittelst Platinchlorid, und eine neue Bestimmung des Atomgewichtes des Platins von W. Dittmar und John Mc. Arthur (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 6, 799—803). Die Anwendung eines aus den neueren Atomgewichtsbestimmungen von KCl (Stas) und Pt (Seubert) berechneten Reductionsfactors giebt keine Gewähr, dass bei Kalibestimmungen genauere Resultate erreicht werden, als mit den früher gebrauchten Atomwerthen, weil die Platindoppelsalze, welche bei diesen Analysen nach verschiedenen Verfahrungsweisen erhalten werden, nicht gleiche Zusammensetzung haben. Für jede dieser Methoden muss der Reductionsfactor direct bestimmt werden. Chlorplatinkalium wurde durch Mischen ziemlich concentrirter Lösungen von Platinchlorid und Chlorkalium dargestellt, so dass die beiden Salze in äquivalenten Mengen oder mit nur geringem Ueberschuss an Chlorplatin zusammentraten. Aus dem so erhaltenen Doppelchloride wurde das Atomgewicht des Platins bestimmt und im Mittel von sieben Versuchen = 196.23 gefunden. Wurde mit einem Ueberschuss von Chlorkalium gefällt, so berechnete sich aus dem Niederschlage, da Kaliumchlorid mit niedergerissen war, das Atomgewicht des Platins zu 194.65, aus einem mit Ueberschuss von Platin-

chlorid dargestellten Doppelsalze zu 195.87. — Von dem ersten der erwähnten Niederschläge wurde ein Theil umkrystallisirt; aus den Krystallen ergab sich das Atomgewicht des Platins = 195.48 bis 195.54. Die Menge des lose gebundenen Chlors in den Krystallen betrug nun weniger als das doppelte des fest gebundenen; die Mutterlaugen enthielten neben Kaliumplatinchlorid Chlorplatinwasserstoffsäure und freie Salzsäure. Die ursprünglichen Niederschläge müssen sonach einen Ueberschuss an Platin und zwar wie die Verfasser meinen, als $Pt(OH)_6$ enthalten haben. Durch Einwirkung des Wassers wurde dem $PtCl_4$ ein Theil des Chlors entzogen und durch Hydroxyl ersetzt; die freie Salzsäure vermochte dann den Ueberschuss des Platinhydroxydes als Chlorplatinwasserstoff zu lösen. War dem Doppelsalze beim Umkrystallisiren der genannte Ueberschuss an Platin entzogen worden, dann müssen die Werthe 195.48 und 195.54 dem wahren Atomgewichte des Platins am nächsten stehen. — Zur Bestimmung kleiner Mengen Kaliums in einer grossen Menge Natrium- und Magnesiumsalze ist Finkener's Verfahren das genaueste, wenn man die fremden Sulfate aus dem Niederschlage mit Chlorammoniumlösung entfernt. Doch müssen die gebrauchten Antheile der Chlorammoniumlösung auf Kali verarbeitet und dieses Kalium nach den Angaben von Fresenius in Kaliumplatinchlorid übergeführt werden. Um kalireichere Gemenge nach Finkener's Methode zu bestimmen, wird die Lösung mit soviel Normalschwefelsäure versetzt, als nöthig ist, um etwas mehr als die Hälfte der Chloride in Sulfate zu verwandeln; darauf wird das 1.25 fache der berechneten Menge Chlorplatinwasserstoffsäure und soviel Wasser zugegeben, dass das Kaliumplatinchlorid sich in der Kochhitze völlig lösen kann. Man dampft zu einem Brei ein, versetzt mit 20 ccm absolutem Alkohol und nach 5 Minuten mit 10 ccm Aether und kann nun filtriren, nachdem die Masse $^1/_2$ Stunde unter einer Glasglocke gestanden hat. Doch enthält der Niederschlag noch geringe Mengen fremder Chlorplatinate. Zur Entfernung derselben lässt man das mit Aether gewaschene Salz an der Luft trocknen, löst es in heissem Wasser und behandelt es nochmals nach Finkener. Das gereinigte Doppelsalz wird in kochendem Wasser gelöst und in einer Erlenmeyer'schen Flasche das Platin auf nassem Wege reducirt. Das Gewicht desselben mit 0.76084 multiplicirt, giebt die Menge des Chlorkaliums, welche bestimmt werden sollte. — Für Tatlock's Methode, nach welcher das Chlorkalium aus dem Salzgemenge durch einen grossen Ueberschuss von Platinchlorid ausgefällt und das Doppelsalz mit Chlorplatinlösung gewaschen wird, ergab sich als Factor zur Reduction des Kaliumplatinchlorides zu Chlorkalium die Zahl 0.30627, zur Reduction des Platins auf Chlorkalium: 0.76016. — Mit der Zahl 195.5, welche die Verfasser als diejenige betrachten, welche dem Atomgewichte des Platins am nächsten liegt,

stimmen nach ihren Berechnungen Seubert's Analysen ebenso wohl überein als mit der Zahl 194.8. Die oben gegebenen empirisch gefundenen Reductionsfactoren deuten auf etwa 196 als Atomgewicht.

Schertel.

Bestimmung der Glycose in verdünnter Lösung durch Vergährung von Gréhant und Quinquaud (*Compt. rend.* 106, 1249 bis 1250). Durch die frühere Untersuchung der Verfasser über die Respiration der Hefe (l. c. Februar 1888) wurde erkannt, dass die bisherigen Glucosebestimmungen durch Vergährung fehlerhaft waren, weil nicht blos aus dem Zucker, sondern auch aus Hefe selber (sogar bei Abwesenheit von Sauerstoff) Kohlensäure entsteht. Verfasser haben die Bestimmung nun derart vorgenommen, dass sie 2 gleiche Quantitäten Hefelösung (2 g in 25 ccm Wasser) in 2 Recipienten einführten und luftfrei machten, dann die eine mit 0.05 g Glucose in 10 ccm Wasser, die andere mit 10 ccm reinem Wasser versetzten, nun bei 40° 1 Stunde lang gähren liessen und schliesslich die entwickelten Kohlensäuremengen verglichen. Dabei ergab sich, dass aus 0.05 g Glucose 10.2—11.6 ccm Kohlensäure entstanden waren: die Gleichung $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2$ verlangt 12.35 ccm CO_2.

Gabriel.

Ueber den Nachweis von Verunreinigungen im Sprit von X. Rocques (*Compt. rend.* 106, 1296—1298). Während nach Savalle die Verunreinigungen des Alkohols allein durch Schwefelsäure nachgewiesen werden, benutzt Godefroy (*diese Berichte* XXI, Ref. Heft 8) Schwefelsäure und Benzol. Verfasser zeigt, dass durch reines Benzol die Empfindlichkeit der Savalle'schen Probe nicht erhöht wird.

Gabriel.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 23. Mai 1888.

Apparate. J. Jentgen in Vussem. Vorrichtung zum Niederschlagen von Rückständen aus Gasen. (D. P. 43284 vom 30. August 1887, Kl. 12.) Die zu vereinigenden Gase von der Verhüttung von Bleierzen u. dergl. werden durch einen Kanal geführt, in welchem die Vorrichtung zur Zurückhaltung des Flugstaubes u. dergl. angebracht ist. Dieselbe besteht aus durchlochten Scheiben, welche auf einem feststehenden Wasserrohre drehbar angeordnet sind und ihren Antrieb von aussen erhalten, indem sie mit ihrem Rande durch die obere Kanaldecke hindurchtreten und dort mit Antriebsrollen in

Eingriff stehen. Die Scheiben sind auf je einer Seite mit hohlen Armen versehen, durch welche das aus dem feststehenden Rohr zugeführte Spülwasser hindurchströmt, um aus den an einer Seite der Arme angebrachten Oeffnungen heraus- und gegen die Scheiben zuspritzen. Zwischen je zwei Armen einer Scheibe sind auf derselben Bürsten angebracht, welche, da die Scheiben mit verschiedener Schnelligkeit rotiren, auf der glatten Seite der benachbarten Scheibe schleifen und diese unter gleichzeitiger Mitwirkung des aus den Wasserspritzarmen herausspritzenden Wassers von den daran haftenden Niederschlägen (Flug- und Hüttenstaub u. dergl.) befreien. Das mit diesen Niederschlägen beladene Spülwasser verlässt durch einen Wasserverschluss den Kanal und gelangt in Klärbassins u. dergl. Vorrichtungen zur Gewinnung der Niederschläge aus demselben.

Ferd. Kampf in Chemnitz. Ausschüttvorrichtung an Gefässen für sandiges oder pulverförmiges Material. (D. P. 43085 vom 18. August 1887, Kl. 42.) Das Gefäss ist mit einem elastischen Deckel verschlossen, durch welchen hindurch und fest damit verbunden ein Ausschüttrohr bis nahe an den Boden des Gefässes reicht. Drückt man in aufrechtstehender Lage des Gefässes den Deckel nach unten, so wird das Ausschüttrohr gegen den Boden gedrückt und beim darauffolgenden Umstürzen des Gefässes kann nur das im Ausschüttrohr abgeschlossene Quantum Material aus demselben auslaufen, während der übrige Theil durch den Deckel im Gefäss zurückgehalten wird. Die Patentschrift beschreibt noch eine ähnliche Ausschüttvorrichtung.

Metalle. E. D. Wassel in Pittsburg, Pennsylvania, V. St. A. Herstellung von Schweissstahl. (D. P. 42671 vom 26. April 1887, Kl. 18.) Die zu behandelnden Eisenstücke (alte Schienen, Stäbe, Barren, Packete etc.) werden behufs Verminderung des Kohlengehaltes in einem oscillirenden Ofen, dessen aus Kesselblech hergestellte Unterwand mit einem aus Eisenerz und pulverisirten feuerfesten Ziegeln hergestellten Futter ausgekleidet ist, zur Kirschrothgluth erhitzt, dann mit geschmolzener Schlacke bedeckt und weiter erhitzt, bis der gewünschte Kohlenstoffgehalt des Materials erreicht ist.

H. Macco in Siegen. Winderhitzer. (D. P. 43119 vom 30. August 1887, Kl. 18.) Die von einem winddichten schmiedeeisernen Mantel umgebenen verticalen Seitenwände haben eine gewölbeartige Gestalt mit nach innen gerichteter Bogenhöhe, und nur die stark abgestumpften Ecken des Mauerwerks, nicht aber die Seitenwände liegen an den Umhüllungsmantel an, um den bei der Ausdehnung des Mauerwerks entstehenden Druck nur durch die Ecken des Apparates an den Umhüllungsmantel zu übertragen. An den abgestumpften Ecken des Winderhitzers sind zwischen Mauerwerk und Umhüllungsmantel

Hohlräume, welche mit einem Material von geringer Festigkeit angefüllt sind, angeordnet, zum Zweck, den bei der Ausdehnung des Mauerwerks entstehenden Druck zunächst aufzunehmen und durch die Zerdrückung des Füllmaterials eine gewisse Ausdehnung innerhalb des Umschlussmantels von vornherein zu gestatten. Ausserdem finden sich eine oder mehrere innere Verankerungen an den der Wärme am meisten ausgesetzten Theilen von der Art, dass in die Verankerung eingeschaltete Ringe eine Ausdehnung der Verankerung vor dem Anliegen des Mauerwerks an die äussere Umhüllung gestatten. Mehrere solche Winderhitzungsapparate sind durch eine gemeinschaftliche Ummantelung mit zwischen je zwei Apparaten aufgeführter Blechwand umschlossen.

A. Nagel in Zeitz. Löthofen. (D. P. 42860 vom 16. August 1887, Kl. 49.) Zur Verhütung des Herausfallens glühender Kohlenstücke beim Herausnehmen des Löthkolbens und zur Vermeidung von seitlichen Oeffnungen in der Ofenwand, ist eine nach oben geneigt liegende, mit Schlitzen versehene Vorplatte an der Vorderseite des Ofens angebracht, welche gleichzeitig die Zuführung von Luft unter den Rost vermittelt.

E. Franck in Berlin. Herstellung von Metallgegenständen nach dem unter No. 41205 patentirten Löthverfahren. (D. P. 43280 vom 5. August 1887. Zusatz zum Patent 41205 vom 21. Januar 1887, Kl. 49.) Durch das Hauptpatent ist ein Verfahren zum Löthen von dünnen aber flachen und breiten Gegenständen ohne Anwendung von Flussmitteln geschützt. Zu dem Ende werden die zu löthenden Gegenstände an allen zu löthenden Theilen durch zwei dieselben umschliessende Metallstücke während des Löthens mittelst Schrauben oder Keile luftdicht zusammengepresst. Nach dem Zusatzpatent wird mittelst der im Hauptpatent beschriebenen Methode ein theurer hohler Metallkörper mit einem billigeren Metallkern derartig verbunden, dass das äussere bessere Material sich allmählich mit dem wohlfeileren ohne Sichtbarwerden einer schroffen Uebergangslinie vereinigt.

Wasser. Ch Tellier in Paris. Apparat zur Herstellung von Trinkwasser. (D. P. 42740 vom 7. Mai 1887, Kl. 53.) Zur Tödtung von Bacterien und dergleichen wird das Wasser zunächst gekocht, und zwar geschieht dies in einem geschlossenen Gefäss, um die im Wasser gelöste Luft am Entweichen zu hindern, in welchem das Wasser auch filtrirt wird. Das Kochgefäss bildet ein starkwandiger Cylinder mit fest verschraubbaren Einlassstutzen, Lufthahn, Stutzenverlängerungen, welche die vollständige Füllung mit Wasser mit Rücksicht auf Explosionen verhindern. Im Apparate befindet sich ferner

ein mit Schwamm, Kohle oder dergleichen über dem Ablasshahn angebrachter Filtrirkörper. Die Erhitzung dieser Wassereinigungsapparate geschieht in einem Bade aus Seesalz, Pottasche oder Chlorcalcium etwa eine Stunde lang, worauf das Wasser durch den Filtrirkörper abgezogen wird.

Alkalien. M. M. Bair in Paris. Neuerung an Sulfatmuffelöfen. (D. P. 43240 vom 15. October 1887, Kl. 12.) Die Neuerung bezweckt die Herstellung eines Muffelofens mit möglichst dünner Decke, um die Muffel genügend erhitzen zu können, ohne die Muffelsohle, wie bisher, durch in derselben behufs genügender Erhitzung angebrachte Heizcanäle schwächen zu müssen. Zu dem Ende besteht die Decke aus dünnen Platten aus Porzellan, Fayence, Schiefer u. dergl., welche auf stärkeren Wölbungsrippen gelagert sind und so die Muffelwölbung bilden, über welche die Feuergase hinstreichen.

Rothenfelder Salinen- und Soolbad-Actien-Gesellschaft in Rothenfelde. Transport-, Rühr- und Austragevorrichtung für Trockenöfen. (D. P. 42756 vom 21. August 1887, Kl. 75.) Das Rührwerk u. s. w. besteht aus einem auf Rädern und Schienen montirten Rahmen, welcher mit zahlreichen Reihen von nach unten gerichteten Rührschaufeln oder »Krätzern« versehen ist. Dieselben sind gegen einander versetzt angeordnet und an der Hinterseite spitz keilförmig, an der Vorderseite dagegen stumpf keilförmig, so dass das Trockengut bei der hin- und hergehenden Bewegung der Rührer sowohl hin und her, als auch zugleich vorwärts geschoben wird. Der Trockenofen selbst ist ein sehr lang gestreckter eiserner Trockenherd, welcher von unten durch die Flammen und Rauchgase einer Feuerung von einem Ende aus geheizt wird. Das Trockengut wird auf der der Feuerung entgegengesetzten Seite auf den Herd aufgegeben und durch die beschriebene Rührvorrichtung nach der entgegengesetzten Seite über den Herd forttransportirt; der Wasserdampf wird durch mehrere durch die Herdwölbung hindurchgeführte und unter einander verbundene weite Rohre abgesaugt.

A. Knoop in Minden i./W. Vertheilungsrohr an Vacuum-Verdampfapparaten für Feinsalz. (D. P. 42862 vom 9. September 1887, Kl. 62.) In dem Vacuum-Verdampfapparat mit konischem Boden und daran anschliessendem barometrischem Fallrohr ist ein von aussen angetriebenes, mit armartigen Vertheilungsrohren am Ende versehenes, rotirendes Soole-Zuführungsrohr angebracht, welches durch eine Stopfbüchse hindurch luftdicht in den Apparat eintritt und die Soole an den durch einen Dampfmantel geheizten Wandungen des Verdampfers fortlaufend gleichmässig vertheilt. Das sich bei der schnellen Verdampfung sehr feinkörnig abscheidende Salz gleitet, durch

die nachfliessende Soole herabgespült, auf den konischen Boden und durch das barometrische Fallrohr in ein das letztere abschliessendes Sammelgefäss, von wo es ohne Unterbrechung des Betriebes entfernt werden kann. Zwischen Luftpumpe und Verdampfer ist der bei Vacuumapparaten übliche Einspritzcondensator mit barometrischem Fallrohr eingeschaltet.

Brenn- und Leuchtstoffe. F. L. Rawson, in Firma Woodhouse & Rawson in London. Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern für Gaslampen. (D. P. 43012 vom 24. Juli 1887, Kl. 26.) Diese Glühkörper werden in gleicher Weise wie die Auer'schen[1]) durch Veraschen von mit Metallsalzlösungen (Erdnitraten) getränkten Geweben hergestellt. Zur Herstellung der Form des Glühkörpers dient ein etwas konischer Platindorn, über welchen das getränkte Gewebe aufgezogen wird, worauf es der Hitze einer Gebläselampe ausgesetzt wird. Hierbei verbrennt das Gewebe und die Matalloxyde bleiben als Skelett desselben in fester Form auf dem Dorn zurück. Nach Entfernung des letzteren resultirt der Glühkörper in der Form eines wenig konischen Mantels, der nun in bekannter Weise über einer Bunsen-Flamme aufgehängt wird, so dass er die letztere umgiebt und überall gleich weit von derselben entfernt ist und die Hitze derselben gleichmässig aufnimmt. Diese Glühkörper sind sehr leicht zerbrechlich; um sie widerstandsfähiger für den Transport zu machen, werden dieselben mit Paraffin getränkt. Die so gebildete, erstarrende Paraffinschicht schützt das zerbrechliche Aschenskelett vor Stössen und wird bei Verwendung desselben als Glühkörper durch die Wärme leicht entfernt.

J. Sc. Sellon in London. Gasglühlicht. (D. P. 43191 vom 26. August 1887, Kl. 26.) Dieses Glühlicht wird erzeugt durch Einschaltung eines in der Glühhitze weiss leuchtenden Glühelementes in einen Glascylinder, in welchem ein Gemisch von Leuchtgas und Luft verbrennt. Dieses Gemenge wird dem Glascylinder von unten zugeführt; das Glühelement besteht aus einem feinmaschigen Platindrahtnetz oder einem mit zahlreichen Durchbohrungen versehenen massiven Körper und ist in der Mitte des Glascylinders eingeschaltet, so dass derselbe in zwei Hälften, einen unteren (Misch-) Raum und einen oberen Raum getheilt wird, welcher letztere als Zugcylinder oder Schornstein wirkt; in dem Schornstein wird das Gasgemisch entzündet.

J. R. Schiller und Ch. Meyer in Zürich. Elektromagnetischer Apparat zum automatischen Anzünden und Auslöschen von Gasflammen. (D. P. 43008 vom 3. April 1887, Kl. 26.) Mittelst zweier an jedem Gashahn angebrachter Elektromagneten kann

[1]) Diese Berichte XX, 3, 406 und XXI, 3, 210.

von einer Centralstelle aus der Gashahn sowohl geöffnet als auch geschlossen werden. Bei Oeffnung des Gashahnes bringt der dieselbe bewirkende elektrische Strom einen über dem Brenner befindlichen Platindraht zum Glühen und die Flamme in dieser bereits bekannten Weise zur Entzündung. Durch Wechseln des Stromes findet die Schliessung des Gashahnes statt. Da bei Städtebeleuchtung nicht alle Flammen die ganze Nacht hindurch brennen, sondern nur ein Theil davon, besonders die Ecklaternen, so kann auch dieses theilweise und spätere ganze Auslöschen der Flammen automatisch von der Centralstation aus durch besondere Mechanismen bewirkt werden.

F. J. Jones in Selly Oak House, England. Verfahren und Apparat zur Herstellung von Leuchtgas. (D. P. 43017 vom 10. September 1887, Kl. 26.) Die Destillation der Steinkohlen oder dergleichen gaserzeugender Rohmaterialien findet in einer besonderen schachtartigen Kammer statt, welche von der Heiz- oder Verbrennungskammer durch eine vielfach durchlöcherte Scheidewand getrennt ist. Das erzeugte Gas gelangt zum Theil in eine Sammelkammer, um von hier durch ein in der Verbrennungskammer gelagertes Spiralrohr geleitet und überhitzt zu werden.

H. Langen in Frankenthal, Pfalz. Concentrischer Röhrenwäscher und Scrubber. (D. P. 42903 vom 7. Juli 1887, Kl. 26.) Dieser Scrubber besteht aus einem geschlossenen Behälter mit je einem Zwischenboden oben und unten und je einem System auf- und absteigender, concentrisch zu einander angeordneter Röhren, von welchem die letzteren in eine Sperrflüssigkeit eintauchen. Das Gas tritt unten in den Apparat ein, strömt durch die inneren Röhren in die Höhe, muss in den dieselben umgebenden absteigenden Röhren wieder herabströmen und die Sperrflüssigkeit durchstreichen. An den äusseren Rohren wieder aufsteigend, wird es von einem Wasserregen getroffen und verlässt, durch den oberen Zwischenboden hindurch tretend, den Apparat an seinem oberen Ende.

Bergwerksgesellschaft Hibernia und Shamrock in Herne. Verfahren zur Entwässerung gewaschener Feinkohle oder ähnlicher Waschproducte durch den directen Druck von Dampf, Luft oder Gasen. (D. P. 43116 vom 21. Juni 1887, Kl. 1.) Gegen die in einseitig dicht geschlossenen Behältern aufgehäufte, nasse Feinkohle oder dergl. wirkt von der geschlossenen Seite her Dampf oder comprimirte eventuell erhitzte Luft oder Gase mit directem Druck, so dass das die Zwischenräume zwischen den Körnern ausfüllende, eine zusammenhängende Wassersäule darstellende Wasser nach der entgegengesetzten Seite hin durch dort angeordnete Austrittsöffnungen verdrängt wird.

Nahrungsmittel. B. Manfroni in Dresden. Apparat zur Erzeugung von Eis. (D. P. 43343 vom 18. August 1887, Kl. 53.) Der Apparat besteht aus einem mit schlechtem Wärmeleiter ausgefülltem Gehäuse, einem in demselben eingehängten Siebkorb und einem in letzterem rotirenden cylindrischen Behälter zur Aufnahme der zum Gefrieren zu bringenden Masse. Der Raum zwischen Gehäusemantel und Siebkorb wird mit einer Kältemischung angefüllt; der Siebkorb soll das Schleifen des rotirenden Behälters an der Kältemischung und das Zusammenstürzen derselben beim Herausnehmen des mit der gefrorenen Masse gefüllten Behälters verhindern.

Fettindustrie. D. M. Kennedy in Town of Petrolia, Canada. Verfahren zur Entschweflung und Reinigung von Petroleumkohlenwasserstoffen. (D. P. 43145 vom 30. April 1887, Kl. 23.) Das Rohpetroleum wird mit einer wässrigen Lösung von Kupfervitriol, Kochsalz und Aetznatron etwa eine Stunde lang gekocht, von der Lösung getrennt und der Destillation unterworfen, um die portweinähnliche Farbe, welche das Petroleum bei der vorhergehenden Behandlung angenommen hat, zu zerstören. Etwa vorhandenes Kupfersalz soll auch durch Schütteln mit Wasser und Schwefelblumen aus dem gereinigten Petroleum entfernt werden können. Das so entschwefelte und vorgereinigte Petroleum wird dann der üblichen Reinigung mittelst Schwefelsäure und Aetznatron unterworfen.

Gährungsgewerbe. A. Ruppert in Mühlheim a. d. Ruhr. Vorrichtung zum Pasteurisiren des Bieres in Fässern. (D. P. 42506 vom 29. Mai 1887, Kl. 6.) In das liegende Bierfass wird ein annähernd halbkreisförmiges Heizrohr durch zwei Stopfbüchsen an der Spundseite luftdicht eingeführt und durch Hindurchleiten von heissem Wasser das Bier auf 50° R. erwärmt. Um das Rohr ohne Verlust an Kohlensäure aus dem Fass entfernen zu können, schliesst man das Rohr an dem einen Ende, zieht es am andern Ende ganz in das Fass hinein und verschliesst schleunigst diese Stopfbüchse durch Verstopfen oder Verschrauben. Hierauf zieht man das Rohr am anderen Ende aus der zweiten Stopfbüchse heraus, worauf sich sofort eine Klappe durch Federkraft vor die Oeffnung der Stopfbüchse von innen davor legt, welche nun ebenfalls noch von aussen verschraubt wird. Diese Einrichtung soll das bisher übliche Pasteurisiren des Versandbieres in Flaschen ersetzen.

Ch. F. Blaufuss-Weiss, Montpellier, Frankreich. Kühlapparat für Dämpfe und Flüssigkeiten mit Luft- und Wasserkühlung. (D. P. 43131 vom 23. August 1887, Kl. 6.) Die von Kühlwasser umgebenen Kühlkasten des Apparates besitzen zwei schräg stehende, innen gerippte Platten als Seitenwände und entweder

mehrere über einander liegende Vertheilungsplatten oder einen gewölbten Vertheilungsdeckel und ein mit grosser Geschwindigkeit zu drehendes vierflügeliges Windrad oder einen Ventilator, welcher aus in Kupferrahmen eingefassten Glasscheiben besteht; derselbe soll dazu dienen, die den Kühlapparat durchstreichenden Dämpfe oder Flüssigkeiten in innige Berührung mit den Kühlflächen zu bringen. Dieser Kühlapparat soll hauptsächlich zur Kühlung von Maische, Destillaten und gekochter Bierwürze dienen.

St. Heymann und W. Klingbeil in Eydkuhnen. Abläuterbottich für Brauerei-Maische mit Rührwerk unter dem Seihboden. (D. P. 42962 vom 7. September 1887, Kl. 6.) Unter dem Läuterboden befindet sich ein Rührwerk, welches den Schlamm von dem festen Boden des Läuterbottichs aufrühren und ihn auch von der Mitte und dem Umfange aus dem Ablaufrohre zuführen soll. Der Antrieb des Rührwerkes erfolgt von unten.

W. Gerdes in Dortmund. Abscheidung von Hopfenharz und verharztem Hopfenöl bei der Darstellung von Spiritus aus Brauerei-Abfällen. (D. P. 43346 vom 31. August 1887, Kl. 6.) Die aus Brauerei-Abfällen erhaltene Maische wird nach 36-stündiger Dauer der Gährung für die letzten 6 Stunden derselben auf etwa 5°. C. abgekühlt; während dieser Zeit hat sich eine dichte Decke auf der gährenden Maische gebildet, welche die Hopfensamen- und Hopfenharzpartikelchen enthält und leicht durch Abheben entfernt werden kann. Der aus dieser Maische gewonnene Spiritus wird nach dem Rectificiren mit Wasser versetzt, auf etwa 1° C. abgekühlt, worauf das durch Abscheidung des gelösten und verharzten Hopfenöles milchig trübe gewordene Product durch Filtration geklärt wird. Das in der Patentschrift ausführlich beschriebene Maischverfahren für dergleichen Brauerei-Abfälle ist nicht Gegenstand des Patentschutzes.

L. A. Enzinger in Worms. Neuerung an Filterpressen. (D. P. 42894 vom 26. April 1887, Kl. 58.) Die die Filterpresse zusammensetzenden Filterrahmen und Gitterwände sind unten mit zwei Kanälen für trübe und geklärte Flüssigkeit und oben mit zwei Entluftungskanälen versehen; ferner sind an beiden Enden der Presse Ein- und Auslasskammern angeordnet, welche sowohl mit den Kanälen für die Circulation der Flüssigkeit als auch mit den Luftcanälen in Verbindung stehen, um während des Filtrirens von Flüssigkeiten, die in diesen enthaltene Kohlensäure zurückzuhalten, wodurch diese Filterpressen zum Filtriren von Bier geeignet gemacht werden.

Gerberei. N. Wahl in Pirmasens. Lederwalze mit durch Keil verstellbarem Tisch. (D. P. 43114 vom 17. Juni 1887, Kl. 28.) Um zur Erzielung gleicher Stärken in den Häuten mittelst

der Lederwalze einen beliebigen Druck ausüben zu können, kann der Walztisch bezw. die unter der Walze befindliche Walzplatte durch einen Keil, welcher durch ein Zahnrad in horizontaler Richtung vor- und rückwärts bewegt werden kann, beliebig gehoben und gesenkt werden.

Zucker. L. E. A. Prangey in St. Quen, Frankreich. Verfahren und Apparat zum Raffiniren von Zucker. (D. P. 42754 vom 9. August 1887, Kl. 89). Die zu raffinirende Zuckerfüllmasse wird zwischen zwei beweglichen über Walzen laufenden endlosen Bändern in einem breiten dünnen Bande in den Apparat eingeführt und durch denselben hindurchgeleitet, während dem sie vollständig zu rein weissem Consumzucker ausgedeckt wird. Zu letzterem Zwecke sind oberhalb und unterhalb der Transportbänder Gefässe angeordnet, von denen die oberen mit einer Druckpumpe, die unteren mit einer Luftpumpe in Verbindung stehen, um entweder kalte oder warme Luft oder Klärsel einzuführen oder abzusaugen. Vor Eintritt in den Apparat gelangt die Füllmasse in ein von Kühlwasser umgebenes trichterähnliches Gefäss, in welchem sie abgekühlt wird, hierbei theilweise erstarrt und zum Bande vorgeformt wird, um in dieser Form zwischen die Transportbänder eingeführt zu werden.

Photographie. J. Gaedicke in Berlin und A. Miethe in Potsdam. Gefärbtes Magnesiumlicht für photographische Aufnahmen und Laterne für dasselbe. (D. P. 42966 vom 27. April 1887, Kl. 57.) Das Magnesiumlichtpulver, welches aus einem Gemenge von 60 Theilen chlorsaurem Kalium, 30 Theilen Magnesiumpulver und 10 Theilen Schwefelantimon besteht, erhält Zusätze von Salzen stark flammenfärbender Metalle, wie Natrium, Strontium, Calcium, Baryum oder Thallium, um eine geeignete Beleuchtung bei photographischen Aufnahmen mittelst farbenempfindlicher Platten zu erzielen. Die Laterne ist ein Glaskasten mit Abzugsrohr, welches an seinem Ende ein Klappenventil trägt, welches das Entweichen der durch die Verbrennungswärme expandirten Luft gestattet, unter Einwirkung des Gegenzuges (beim Auslöschen der Flamme) sich aber wieder selbstthätig schliesst und den Magnesiadampf am Entweichen hindert und in der Laterne einschliesst.

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

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber das logarithmische Gesetz der Atomgewichte von G. J. Stoney (*Chem. News* 57, 163). Versuche, das Gesetz der Atomgewichtsperioden in mathematische Form zu bringen. Horstmann.

Neues Verfahren zum Studium der Diffusion von Säuren von L. V. Chabry (*Journ. de Physique* VII, 114). Die Säure diffundirt von unten her in ein Glasrohr, welches eine wässrige Lösung von Orceïn, oder auch mit dem gleichen Farbstoff versetzte Gelatine enthält. An der Farbenwandlung kann der Fortschritt der Diffusion sehr genau verfolgt werden. Aus seinen Versuchen schliesst der Verfasser, dass das Fick'sche Gesetz nur angenähert gilt. Es lassen sich deutlich und regelmässig kleine Abweichungen von dem Gesetze constatiren. Horstmann.

Ueber die Refraction der Gase verglichen mit ihrer Zusammendrückbarkeit von J. Chappuis und Ch. Rivière (*Ann. chim. phys.* [6], XIV, 5). Für atmosphärische Luft, Kohlensäure und Cyangas haben die Verfasser in weiteren Grenzen als es bisher geschehen, festgestellt, dass das specifische Brechungsvermögen unter wechselndem Drucke constant bleibt. Dies gilt ebensowohl für den Ausdruck $n-1/d$, als auch für die n^2-Formel. Horstmann.

Bestimmung der Verbrennungswärme eines neuen festen Isomeren des Benzols von W. Louguinine (*Compt. rend.* 106, 1472). Die Verbrennungswärme des von Griner (*diese Berichte* XX, Ref. 564) entdeckten Kohlenwasserstoffs fand der Verf. zu 847.4 Cal. für C_6H_6 im festen Zustande. Die Zahl ist nahe gleich der Verbrennungswärme des Dipropargyls, entsprechend der analogen Constitution beider Kohlenwasserstoffe. Horstmann.

Ueber die Neutralisationswärme des Cyanmalonsäureesters, des Acetyl- und Benzoylcyanessigsäureesters von A. Haller und A. Guntz (*Compt. rend.* 106, 1473). Die untersuchten Ester enthalten ein an Kohlenstoff gebundenes Wasserstoffatom, welches unter dem Einfluss benachbarter negativer Gruppen ersetzbar durch Natrium oder Baryum geworden ist. Den Wärmewerth dieses Austausches haben die Verfasser zu bestimmen versucht. Sie fanden für die Entstehung von

Baryumcyanmalonsäureester . . .	2×15.0	Cal.
Natriumcyanmalonsäureester	15.2	»
Natriumbenzoylcyanessigsäureester . .	11.85	»
Natriumacetylcyanessigsäureester . .	12.15	»

Die ersten beiden Angaben beziehen sich auf wässrige, die letzten auf alkoholische Lösungen. Die gefundenen Neutralisationswärmen sind von ähnlicher Grösse wie bei den gewöhnlichen Säuren.

Horstmann.

Ueber die Aenderung der specifischen Wärme des Quarzes mit der Temperatur von Pionchon (*Compt. rend.* **106**, 1344). Nach den Beobachtungen des Verfassers nimmt die specifische Wärme des Quarzes bis gegen 400° sehr rasch mit der Temperatur zu, von 0.1737 bis auf 0.305, und bleibt von da an bis über 1000° merklich constant. (Die Molecularwärme für Kieselsäure in höherer Temperatur würde demnach gleich 18.3 oder 3×6.1 sein).

Horstmann.

Studie über die Aequivalente der einfachen Körper von Delauney (*Compt. rend.* **106**, 1405). Verfasser stellt die Aequivalentzahlen (nicht die Atomgewichte) durch die Formel dar $\frac{N}{3}\sqrt{5^2 - n^2}$, worin N und n ganze Zahlen bedeuten, n nicht grösser als 4. Daran werden hypothetische Vorstellungen über den Aufbau der Atome geknüpft.

Horstmann.

Ueber die Bildungswärme des Rubidiumoxyds und Hydrats von N. Beketow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.*, Protok. 1888, 363—365). Bei der Einwirkung von metallischem Rubidium auf Wasser werden 96.4 Cal. entwickelt, rechnet man hierzu die Bildungswärme des Wassers (68.4), so erhält man für die Bildungswärme des Rubidiumoxyhydrats aus dem Metall, Sauerstoff und Wasser die Zahl 164.8. Die Hydratationswärme des Rubidiumoxyds ist 69.9, woraus sich für die Oxydationswärme bei der Verbindung des Rubidiums mit Sauerstoff die Zahl 94.9 ergiebt, die niedriger ist, als die entsprechende Zahl beim Kalium. Es bestätigt sich also auch hier die Annahme, dass angefangen vom Lithium bis hinauf zum Rubidium die Oxydationswärme mit der Zunahme des Atomgewichtes beständig abnimmt. Zur Darstellung grösserer Mengen von Rubidium benutzte

Beketow das von ihm bereits 1859 für das Kalium angewandte Verfahren der Einwirkung von Aluminium auf Kaliumhydroxyd, wobei die Hälfte des Kaliums im freien Zustande erhalten wird: $4KOH + Al_2 = K_2O . Al_2O_3 + K_2 + H_2$. Das Rubidiumhydroxyd wurde mit der erforderlichen Menge von Aluminium in einem eisernen Cylinder in einem Gasofen bis zu heller Rothgluth erhitzt und die entstehenden Dämpfe mittels eines Ableitungsrohres in ein Glasreservoir geführt, wo das Rubidium sich wie Quecksilber ansammelte und in Folge des sich gleichzeitig ausscheidenden Wasserstoffs seinen Metallglanz bewahrte. Wenn kein Ueberschuss von Aluminium genommen war, das mit dem Rubidium eine Legirung zu bilden scheint, so konnten in etwa $^3/_4$ Stunden 27 bis 31 g Rubidium auf einmal erhalten werden und im Vergleich zu dem angewandten Hydrate 28 bis 33 pCt. der darin enthaltenden Menge von Rubidium, also bis zu 66 pCt. der nach obiger Gleichung überhaupt möglichen Menge. Jawein

Untersuchungen über die Eisenoxydhydrate von Donato Tomasi (*Monit. scient.* (4) 2, 164—184). Verfasser unterscheidet zwei Reihen von Ferrihydraten. Die Hydrate der Reihe α entstehen wenn ein Eisenoxydsalz durch ein Alkali oder ein alkalisches Carbonat gefällt wird. Dieselben gehen bei 35—40° in ein Bihydrat, bei 90° in ein Monohydrat über und werden durch Kochen mit Wasser entwässert. Beim trockenen Erhitzen gehen sie unter Erglühen in schwarzes Oxyd über. Die Hydrate der Reihe β werden durch Oxydation von Eisenoxydulhydrat, Eisenoxydoxydulhydrat oder Ferrocarbonat in einer concentrirten Lösung von Kaliumchlorat erhalten. Dieselben sind in Sauerstoffsäuren schwer löslich; das Trihydrat geht bei 70° in das Hydrat β $(Fe_2O_3)_2 5 H_2O$ über, das Bihydrat ist bei 100° noch beständig. Durch Kochen mit Wasser können die β-Hydrate nicht dehydratisirt werden; durch Calciniren werden sie in ein rothes oder sienabraunes Oxyd übergeführt. Schertel.

Eine neue Methode zur Entwicklung von Salzsäure, Ammoniakgas und Stickstoff mit Hülfe constant wirkender Gasentwicklungsapparate von G. Neumann (*Journ. f. pract. Chem.* (2), 37, 342—344). 1. Zur Darstellung des Salzsäuregases wird die Anwendung von Carnallit und concentrirter Schwefelsäure vorgeschlagen. Der Gasstrom ist nicht stark aber sehr gleichmässig und bei Anwendung von 0.5 kg Carnallit zwei bis drei Tage andauernd. 2. Ammoniakgas entwickelt sich in reichlicher Menge, wenn auf festes Kaliumhydroxyd Ammoniakflüssigkeit einwirkt. 200 g Natriumhydroxyd vermögen eine lebhafte Gasentwicklung 10 Stunden lang zu unterhalten. 3. Zur Erzeugung von Stickstoff lässt man auf Würfelchlorkalk, welcher von Winkler zur Chlordarstellung empfohlen worden ist, eine Mischung von gleichen Theilen concentrirtem Ammoniak

und Wasser einwirken. Das entbundene Gas muss durch Kalilauge und concentrirte Schwefelsäure, und im Falle es auch dann noch mit Salmiaknebeln beladen erscheint, mit warmem Wasser gewaschen werden. An Stelle des Kipp'schen Apparates verwendet Verfasser eine leichter zerlegbare und bequem zu reinigende Vorrichtung.

Schertel.

Ueber Doppelsalze von Sesquichloriden und anderen Metallchloriden von G. Neumann (*Ann.* 244, 329—348). Doppelsalze des Eisenchlorids werden erhalten, indem man in rauchender Salzsäure unter Erwärmen sehr viel Eisenchlorid und dann das betreffende zweite Chlorid löst; beim Erkalten schiesst das betr. Doppelsalz in anscheinend regulären, hygroskopischen durch Wasser zersetzlichen Krystallen an. So wurden dargestellt: $4KCl . Fe_2Cl_6 + 2aq.$ (rothbraun); $4 Am. Cl . Fe_2Cl_6 + 2 aq.$ (granatroth); $4 RbCl . Fe_2Cl_6 + 2aq.$ (gelb); $2 MgCl_2 . Fe_2Cl_6 + 2 aq.$ (braungelb); $2 BeCl_2 . Fe_2Cl_6 + 2 aq.$ (orangegelb). Zur Bereitung der Doppelsalze des Chromchlorids wird letzteres in 96—97 procentigem Alkohol gelöst und mit einer verhältnissmässig kleinen Menge des betr. Alkalichlorids unter Durchleiten von Chlorwasserstoff am Rückflusskühler gekocht; nach einiger Zeit nimmt man eine Probe, lässt erkalten, destillirt die Mutterlauge und prüft das Destillat mit wasserfreiem Kupfersulfat auf Wasser: sobald die Flüssigkeit schwache Bläuung hervorruft, wird die Operation unterbrochen. Beim Erkalten fällt das Doppelsalz als violettes Krystallmehl aus, welches hygroskopisch ist und durch Wasser zerlegt wird. Die Doppelsalze des Chromchlorids mit Kalium-, Rubidium-, Ammonium-, Magnesium- und Beryllium sind nach der Formel $4RCl . Cr_2Cl_6 + 2aq.$ zusammengesetzt, dagegen ist das Thalliumsalz $6ThCl, Cr_2Cl_6$. Wasserhaltige Doppelsalze des Aluminiumchlorids liessen sich nach den zuvor beschriebenen Verfahren nicht gewinnen, nur einmal gelang die Darstellung glänzender Octaëder von $4KCl . Al_2Cl_6 + 2aq.$ Doppelsalze des Thallochlorids werden erhalten, indem man Thallioxyd und das betr. Alkalichlorid in concentrirter, warmer Salzsäure löst, Chlor einleitet und die Lösung heiss durch Glaswolle filtrirt; bei genügender Concentration scheidet die Flüssigkeit nach 24stündigem Verweilen im Vacuum die betreffenden Salze in rhombischen, dünnen Tafeln ab, welche durch Wasser gelöst und zerlegt werden; dargestellt wurden $6KCl . Tl_2Cl_6 + 4aq.$ (Rammelsberg); $6AmCl . Tl_2Cl_6 + 4aq.$; $6AmCl . Tl_2Cl_6$, $6RbCl . Tl_2Cl_6$; $3BeCl_2 . Tl_2Cl_6$. Beim Lösen von Thallioxyd in Salzsäure entsteht Chlorür neben Chlorid und beide vereinigen sich theilweise zu Doppelsalzen von der Formel: $2TlCl . Tl_2Cl_6$ und $6TlCl . Tl_2Cl_6$.

Gabriel.

Daten zur Absorption von Kohlenoxyd durch Kupferchlorür-Lösungen von T. Lonatschewsky-Petrunjaki (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1888 [1], 108—123). In Anbetracht der von

Drehschmidt in *diesen Berichten* XX, 2752 erschienenen Arbeit über die Diffusion des Kohlenoxyds aus Kupferchlorür-Lösungen veröffentlicht Verfasser seine bereis früher hierüber ausgeführten Untersuchungen. Dieselben bestanden darin, dass scharf ausgeglühte Thonkugeln mit einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure getränkt und dann in das Kohlenoxyd und in dieses letztere haltende Gasgemische oder auch reine Gase gebracht wurden, natürlich unter Beobachtung der hierbei stattfindenden Volumveränderungen. Die in reinem Kohlenoxyd damit gesättigten Thonkugeln schieden sowohl in reinem Wasserstoffe, als auch in einem Gemisch von Wasserstoff mit Kohlenoxyd immer wieder einen Theil des Kohlenoxyds aus, während bei nicht vollständig mit dem Gase gesättigten Thonkugeln, je nach dem Gehalt an Kohlenoxyd in dem Gemische, in das sie gebracht wurden, entweder eine Absorption oder eine Ausscheidung von Kohlenoxyd stattfand. Aus seinen zahlreichen, in Tabellen zusammengestellten Versuchen glaubt Lonatschewsky-Petrunjaki die Annahme machen zu können, dass diese Absorptions-Erscheinungen dem Gesetze des partiellen Druckes des Kohlenoxyds im Gasgemische unterworfen sind. Jedenfalls ist es aber festgestellt, dass die Methode von Bunsen zur Absorption von Kohlenoxyd aus Gasgemischen durch eine saure Kupferchlorür-Lösung nicht wohl angewendet werden kann. Besser wirkt eine alkalische Lösung, nämlich etwa $2^1/_2$ mal schneller, dennoch ist aber auch hier die Absorption zu langsam, denn zur vollständigen Entfernung des Kohlenoxyds müssen immer mehrere mit der alkalischen Kupferlösung durchtränkte Kugeln (öfters nicht weniger als 5 oder 6) eingeführt werden.

Jawein.

Organische Chemie.

Ueber eine Condensation zwischen Acetessigäther und Urethan von Johannes Meister (*Ann.* 244, 233—253). Im Anschluss an die von Behrend und seinen Schülern ausgeführten Arbeiten über Condensationen des Acetessigesters mit Harnstoffen (*diese Berichte* XVIII, Ref. 543, XIX, 395 und 825) hat Verfasser ähnliche Versuche mit Phenylsulfoharnstoff, Biuret und Diphenylguanidin, jedoch ohne Erfolg, angestellt. Bessere Resultate erzielte er mit Urethan und zwar wie folgt:

10 g Urethan und 20 g Acetessigester werden mit 10 ccm Aether und etwas Chlorammonium (zur Erhöhung der Ausbeute) im Rohr 8—10

Stunden auf 140—150° erhitzt. Das Reactionsproduct wird vom Aether befreit, mit Kalilauge gewaschen und der dunkelrothe Rückstand mit Dampf destillirt, wobei ein farbloses Oel (7.5—8 g) übergeht. Letzteres stellt, mit Aether extrahirt, ein aromatisches Oel dar, ist nicht in Wasser löslich, mit Alkohol und Aether mischbar, siedet im Vacuum unter starker Zersetzung bei 238°, erstarrt in einer Kältemischung zu farblosen, bei 29° schmelzenden Spiessen und giebt in Alkohol mit Eisenchlorid tief bordeauxrothe Färbung. Die neue Verbindung ist carboxylirter β-Amidocrotonsaureäther $CH_3 . C\begin{cases} NHCO_2C_2H_5 \\ CH . CO_2C_2H_5 \end{cases}$ ($= C_9H_{15}NO_4$) denn sie lässt sich auch aus Chlorkohlensäureäther und Paramidoacetessigäther durch mehrstündiges Erhitzen auf 130° erzeugen ($C_3H_5ClO_2 + C_6H_{11}NO_2 = C_9H_{15}NO_4 + HCl$). Der neue Aether zeigt folgendes Verhalten: 1. Durch wässriges Alkali wird er nicht verseift, dagegen durch alkoholisches Kali in ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel $C_{12}H_{23}NO_6$ übergeführt ($2C_9H_{15}NO_4 + 4H_2O = C_{12}H_{23}NO_6 + 2C_2H_6O + 2CO_2 + NH_3$). 2. Durch Brom in wässriger (besser als in Schwefelkohlenstoff-) Lösung wird ein Tribromderivat $C_9H_{14}Br_3NO_4$ erhalten, welches ein mit Wasserdampf flüchtiges, in Alkohol und Aether leicht lösliches Oel darstellt; ein analoges Trichlorproduct war nicht zu erzielen. 3. Durch alkoholisches Ammoniak (im Rohr bei 160—170°) wird eine Verbindung von Alkohol mit β-Uramidocrotonsäureamid $C_5H_9N_3O_2$, $C_2H_6O = C_7H_{15}N_3O_3$ gebildet, welche bei 131° schmilzt, aus heissem Alkohol in Nadeln anschiesst und in Wasser und Aether unlöslich ist, und aus welcher der Alkohol nicht ausgetrieben werden kann. Diese Verbindung $C_7H_{15}N_3O_3$ wird durch Kochen mit Alkohol wieder in carboxylirten β-Uramidocrotonsäureäther $C_9H_{15}NO_4$ zurückverwandelt; sie kann ferner auch mittelst alkoholischen Ammoniaks aus β-Uramidocrotonsäureäther $C_7H_{12}N_2O_3$ erhalten werden, welch' letzterer ebenfalls durch Alkohol in die carboxylirte Verbindung überführbar ist:

$$C_7H_{12}N_2O_3 + NH_3 = C_7H_{15}N_3O_3;\ C_7H_{12}N_2O_3 + C_2H_{6O} = C_9H_{15}NO_4 + NH_3.$$

5. Durch Kochen mit Wasser wird Uramidocrotonsäureamid in Harnstoff, Ammoniak, Kohlensäure, Aceton und Alkohol durch kochende concentrirte Kalilauge in ein Oel von der Formel $C_{11}H_{20}N_2O_4$ zerlegt. 5. Bei der Einwirkung von Anilin auf den Aether $C_9H_{15}NO_4$ konnte ein dem mit Ammoniak erhaltenen Körper analoges Product nicht gewonnen werden. Gabriel.

Zur Kenntniss des Lactucerins von O. Hesse (*Ann.* 244, 268—273). Veranlasst durch die Mittheilung von Kassner (*diese Berichte* XX, Ref. 265) hat Verfasser seine Untersuchungen über

Lactucerin (vgl. ebend. XIX, 701) wieder aufgenommen und dabei folgendes gefunden. Die dem α-Lactucerol früher zugeschriebene Formel $C_{18}H_{30}O$ ist zu verdoppeln d. h. $C_{36}H_{60}O_2$; das aus dem Lactucarium erhältliche Lactucerin besteht nicht ausschliesslich aus dem Diacetylester $C_{36}H_{58}O_2(C_2H_3O)_2$ [früher $C_{18}H_{19}O\,C_2H_3O$], sondern im Wesentlichen meist aus dem Monacetylester dieses Alkohols. Der Schmelzpunkt des α-Luctucerols ist nicht ganz constant: es wurde nämlich beobachtet anfangs 160—162° dann 173°, 181°, 166—175°; auch der Siedepunkt des Esters selbst schwankte von 196° an bis 210°. Der Diacetylester, durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid bereitet, bildet atlasglänzende Blättchen vom Schmp. 198°—200°. Der Monacetylester, durch kurzes Erwärmen mit Acetanhydrid auf 80° erhalten, schmilzt bei 202—207° und ist dem aus Lactucaria erhaltenen Lactucerin frappant ähnlich. Ueber den Dipropionylester vgl. l. c. Der Dibenzoylester, mittelst Benzoësäure bei 130° bereitet, krystallisirt aus Alkohol in weissen, bei 156° schmelzenden Krystallwarzen. — Die Formel des β-Lactucerols ist ebenfalls zu verdoppeln.

Gabriel.

Ueber Lävulose von Alexander Herzfeld (*Ann.* 244, 274—295). Nach einer kurzen Angabe des Hauptsächlichen, was wir über Lävulose wissen, berichtet Verfasser über eine Anzahl optischer Versuche mit krystallisirter Lävulose. Letztere wurde aus Inulin bereitet unter Abänderung des von Jungfleisch und Lefranc angegebenen Verfahrens (s. Orig.). Im Gegensatz zu den Letztgenannten beobachtete Herzfeld, dass auch die von Alkohol völlig befreite Lävulose sehr hygroskopisch bleibt; aus diesem Grunde wurde für die vorliegende Untersuchung nicht feste Lävulose als Ausgangsmaterial gewählt, sondern eine Lösung benutzt, deren Gehalt an Zucker durch eine Elementaranalyse ermittelt war, indem man aus dem gefundenen Kohlenstoffgehalt den Gehalt an Lävulose unter Zugrundelegung der Formel $C_6H_{12}O_6$ berechnete[1]). Das Drehungsvermögen der reinen Lävulose bei 20° berechnet Verfasser aus seinen Versuchen zu $[\alpha]_D = 77,81$; dieser Werth stimmt mit dem aus dem Drehungsvermögen von den Concentrationen 10, 20, 30, 40 und 80 berechnetem Werthe bis auf einige Zehntel überein. — Bei der Oxydation der Lävulose mit Brom und Silberoxyd wurden geringe Mengen Trioxy-

[1]) Die Wasser- resp. Trockensubstanzbestimmungen in wässerigen Lävuloselösungen sind ziemlich schwierig, weil sich der Zucker leicht ein wenig zersetzt; sie lassen sich weder durch einfaches Eintrocknen in der Wärme noch im Wasserstoffstrom noch mit absolutem Alkohol ausführen, gelingen dagegen, wie in der folgenden Arbeit von Winter mitgetheilt wird, im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid bei ca. 50° (Beschreibung des Apparates s. i. Orig.).

buttersäure erhalten, d. h. das nämliche Product, welches bei Anwendung von Quecksilberoxyd und Baryt entsteht (vergl. *diese Berichte* XVIII, 3353). Die Reduction der Lävulose mit Zink in schwach essigsaurem Wasser ergab keine Krystalle, während mit Natriumamalgam und Wasser Mannit erhalten wurde; der Bildung von Mannit scheint also, wie Scheibler (*diese Berichte* XVII, 3050) annimmt, eine Zerlegung des Zuckers durch Alkali voranzugehen. Gabriel.

Einiges über Lävulose von Heinrich Winter (*Ann.* 244, 295—329). (Vergl. das vorangeh. Referat). Verf. resumirt die Ergebnisse seiner Arbeit etwa wie folgt. 1. Die specifische Drehung der Lävulose in 20procentiger wässeriger Lösung beträgt bei 20°— —71.4°. 2. Darstellungsweise der Lävulose und Ausgangsmaterial haben keinen Einfluss auf die Rotation, welcher den Unterschied zwischen den älteren und neueren Zahlen für dieselbe erklären könnte. 3. Lävulose lässt sich bei 50° im Vacuum unzersetzt trocknen[1]) und zeigt dann die Formel $C_6H_{12}O_6$. 4. Das Drehvermögen der Lävulose wird durch Alkohol stark vermindert, das der Dextrose ein wenig erhöht. 5. Die spec. Drehung reiner, wasserfreier Lävulose in 100procentigem Alkohol bei $p = 7.78$ beträgt $-47°$. 6. Ein Gemisch gleicher Theile Dextrose und Lävulose zeigt nicht die optischen Eigenschaften des Invertzuckers. 7. Die Lävulose giebt mit Metalloxyden resp. Salzen folgende Verbindungen:

$$C_6H_{12}O_6Ca(OH)_2 + 2\text{ bis }5\,H_2O;\ (C_6H_{12}O_6CaO)_2H_2O$$

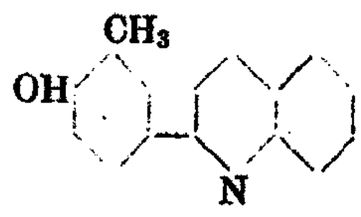
[nach Péligot: $C_6H_{12}O_6Ca(OH)_2$]; $C_6H_{12}O_6\ 2(PbO.H_2O)$; $C_6H_{12}O_6)_6 + 11\,PbO + 4\,H_2O$; $C_6H_{12}O_6 . 2\,PbCl2$; $C_6H_{12}O_6 . 3\,PbN_2O_6$; auch mit Wismuthnitrat war eine Verbindung, jedoch nicht von constanter Zusammensetzung zu erhalten. — Unter Reserve giebt Verfasser noch folgendes: 8. Zwei Th. Lävulose liefern mit 1 Th. Dextrosehydrat eine krystallisirte Verbindung. 9. Invertzucker besteht aus 4 Th. Lävulose und 3 Th. Dextrosehydrat. 10. Lävulose bildet ein Alkoholat $C_6H_{11}O_6 . C_2H_5$ (halbfeste, undurchsichtige Paste); eine Acetylverbindung war nicht erhältlich. 11. Die rohrzuckerähnliche, krystallisirte, hygroskopische Lävulose ist vielleicht eine leicht zersetzbare Alkoholverbindung. Gabriel.

Studien über Reactionen des Chinolins. II. Abhandlung von H. Weidel und M. Bamberger (*Monatsh. f. Chem.* 9, 99—114). Wie in der I. Abhandlung (*diese Berichte* XX, Ref. 326) von Weidel gezeigt worden ist, kann man durch Einwirkung von Sauerstoff auf ein Gemisch von salzsaurem Anilin und Chinolin eine Condensation beider Basen unter Wasserstoffaustritt herbeiführen, wobei im Wesentlichen *p*-Amido-*α*-phenylchinolin entsteht. Die Verfasser haben nunmehr,

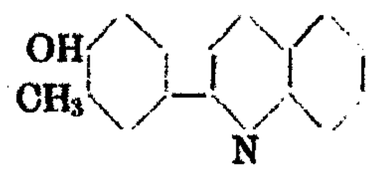
[1]) Siehe die Note zum vorangeh. Referat.

um die weitere Anwendbarkeit dieser Reaction und den Einfluss substituirender Gruppen zu studiren, das Verhalten der drei Toluidine gegen Chinolin geprüft und sind zu folgenden Resultaten gelangt.

1. *o*-Toluidinchlorhydrat und Chinolin (etwa gleiche Theile) werden mit platinirtem Asbest im Sauerstoffstrom von 180—190° bis 200—205° erhitzt, wobei die nämlichen Erscheinungen, wie l. c. angegeben, wahrgenommen werden. Die Reinigung und Aufarbeitung geschieht ebenfalls in derselben Weise wie früher. Dabei resultirt zu 20 pCt. der theoretischen Ausbeute eine neue Base, Pseudoflavanilin, $C_{16}H_{14}N_2$, welche aus Wasser in nahezu farblosen Kryställchen sich abscheidet, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Aceton fast zerfliesst, bei 112° (uncorr.) schmilzt, bei 60 mm Druck destillirbar ist und 2 Reihen von Salzen liefert, von welchen diejenigen mit 1 Mol. Säure starke Färbekraft besitzen: $C_{16}H_{14}N_2 . 2HCl$ lange Nadeln, $C_{16}H_{14}N_2 . HCl + 2H_2O$ röthlich gelbe Nadeln (die Lösung ist gelb), $C_{16}H_{14}N_2 . H_2PtCl_6 + 3H_2O$ orangerothe Nadeln; die Acetylverbindung, $C_{16}H_{13}N_2(C_2H_3O)$, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen und schmilzt bei 176—177° (uncorr.). Wird Pseudoflavanilin mit Salzsäure und Kaliumnitrit behandelt, so erhält man ausser einer Oxyverbindung, dem Pseudoflavenol, $C_{16}H_{13}NO$, noch Oxypseudoflavenol und Nitropseudoflavenol. Diese drei Producte werden in derselben Weise von einander getrennt, wie es für die drei analogen aus dem Amidophenylchinolin entstehenden Verbindungen l. c. angegeben worden ist. Das Pseudoflavenol, $C_{16}H_{13}NO$ (80 pCt. Ausbeute), krystallisirt aus Alkohol in anscheinend rhombischen Blättchen, schmilzt bei 195—196° (uncorr.), destillirt nicht unzersetzt und liefert die Salze $C_{16}H_{13}NO . HCl + 2H_2O$ (licht-citronengelbe Nadeln) und $(C_{16}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$ (hellgelbe Nadeln) und das Acetylproduct, $C_{16}H_{12}NO . (C_2H_3O)$, in monoklinen, bei 106° (uncorr.) schmelzenden Tafeln. Nitropseudoflavenol, $C_{16}H_{12}(NO_2)NO$, seidenglänzende Nadeln, schmilzt bei 160° (uncorr.); Oxypseudoflavenol, $C_{16}H_{13}NO_2$, tritt in farblosen, bei 89° (uncorr.) schmelzenden Blättchen auf. Die Constitution des Pseudoflavenols (und damit diejenige des Pseudoflavanilins) ergiebt sich aus Folgendem. Pseudoflavenol wird durch Oxydation mit schwefelsaurer Chromsäurelösung in Chinaldinsäure (Chinolin-*a*-carbonsäure) verwandelt und das aus ihm mit Zinn und Salzsäure erhältliche Hydroproduct (dessen Chlorhydrat fast farblose Krystallkörner darstellt) liefert beim Verschmelzen mit Kali ein Gemisch von *p*-Oxybenzoësäure und *a*-Oxyisophtalsäure (1, 2, 3); folglich ist das Pseudoflavenol:



oder



und somit das Pseudoflavanilin, welches für OH die Amidogruppe enthält, als *p*-Amido-*m*-methyl-*α*-phenylchinolin zu bezeichnen. Die Condensation ist demnach ähnlich wie zwischen Anilin und Chinolin verlaufen.

2. *m*-Toluidin liefert unter ähnlichen Bedingungen ein ähnliches Condensationsproduct, dagegen erwies sich

3. *p*-Toluidin als nicht reactionsfähig. (Vergl. d. folg. Ref.)

Gabriel.

Ueber die Entstehung einiger Phenylchinolinderivate von H. Weidel und G. v. Georgievics (*Monatsh. f. Chem.* 9, 138—155). Vorliegende Abhandlung schliesst sich ebenso wie die vorangehende an die von Weidel ausgeführte Darstellung des *p*-Amido-*α*-phenylchinolins aus einem Gemisch von Anilin und Chinolin (*diese Berichte* XX, Ref. 326) an. Verfasser haben nämlich auf analoge Weise eine Mischung von *p*-Oxychinolin mit Anilin zu *p*-Amido-*α*-phenyl-*p*-oxychinolin condensirt nach der Gleichung: $C_9H_6(OH)N + C_6H_5NH_2 + O = H_2O + NH_2 . C_6H_4 . C_9H_5(OH)N$; dabei tritt überdies *p*-Amido-*p*-phenylchinolin auf, dessen Bildung nach folgender Gleichung erfolgt ist: $C_9H_6(OH)N + C_6H_5NH_2 = H_2O + NH_2 . C_6H_4 . C_9H_6N$. Zur Gewinnung dieser beiden Substanzen wird in ein auf 220° erhitztes Gemisch von 36 g salzsaurem *p*-Oxychinolin, 25 g salzsaurem Anilin und 3 g platinirtem Asbest Sauerstoff 5—6 Stunden lang geleitet, wobei man nach einiger Zeit die Wärme auf 230 bis höchstens 235° steigert. Dann wird das Product in angesäuertem Wasser gelöst, filtrirt, das dunkelfeuerrothe Filtrat stark mit Alkali übersättigt und das Ganze mit Aether ausgeschüttelt, wobei von Letzterem *p*-Phenylchinolin und Anilin aufgenommen werden; aus der wässerigen Lösung fällt man das Amidophenyloxychinolin durch Einleiten von Kohlensäure. Das Amido-*p*-phenylchinolin ist nicht in Wasser, dagegen in Aether, Benzol, Alkohol, Aceton und Chloroform löslich, schmilzt bei 182°, verflüchtigt sich fast unzersetzt, färbt sich in Vitriolöl gelöst mit Salpetersäure tiefviolett, dann dunkelblau, krystallisirt monoklin (Messung s. Orig.) und giebt ein Chlorhydrat, $C_{15}H_{12}N_2HCl + 2H_2O$, in feuriggelben Nadeln. Die Base liefert bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung (neben *p*-Chinolinbenzcarbonsäure?) *α*-Oxynicotinsäure, enthält also den Anilinrest am Benzol- (nicht Pyridin-) Kern des Chinolins. — Das *p*-Amido-*α*-phenyl-*p*-oxychinolin wird gereinigt, indem man seine alkalische Lösung durch Zusatz von Kochsalz von amorphen Beimischungen trennt, es dann mit Kohlensäure wieder ausfällt, in die Salzsäureverbindung überführt und diese umkrystallisirt. Die Base tritt in eigelben Krystallnadeln auf, ist spurenweise in Wasser, wenig in heissem Aether, Benzol, Xylol, etwas besser in Amylalkohol löslich, schmilzt annähernd bei 292° (uncorr.), indem es sich vorher unter Färbung grösstentheils zersetzt. Ihr Chlorhydrat, $C_{15}H_{12}N_2O . HCl + \frac{1}{2}H_2O$, bildet dunkelrothe Krystallkörner, welche

starkes Färbevermögen besitzen; dasselbe ist der Fall mit dem Sulfat, $(C_{15}H_{19}N_2O)_2H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$, welches morgenrothe, schwerlösliche Nadeln darstellt; die Acetylverbindung, $C_{15}H_{10}NO(C_2H_3O)_2$, krystallisirt aus Alkohol in dünnen, fast farblosen Blättchen. Durch Kaliumnitrit wird die salzsaure Lösung der Base in *p*-Oxy-*α*-phenyl-*p*-oxychinolin, $C_{15}H_{11}NO_2$ übergeführt, welches in gelblichweissen, haarfeinen Nadeln anschiesst, in siedendem Wasser spurenweise, in Alkohol und Fuselöl leicht löslich ist, bei 247° (uncorr.) schmilzt und nicht unzersetzt flüchtig ist. Die Constitution des *p*-Amido-*α*-phenyl-*p*-oxychinolins ist bewiesen durch die Reduction des entsprechenden Oxyproductes ($C_{15}H_{11}NO_2$) mit Zinkstaub, wobei *α*-Phenylchinolin entsteht, und weiter durch die Entstehung von *p*-Oxybenzoësäure beim Verschmelzen des mittelst Zinn und Salzsäure erhältlichen Hydroproductes der Oxyverbindung. Gabriel.

Ueber das Hämatoporphyrin von M. Nencki und N. Lieber (*Monatsh. f. Chem.* 9, 115—132, mit 1 Tafel). Die Verfasser hatten dem aus Hämatin, $C_{32}H_{32}FeN_4O_4$, oder Hämin, $C_{32}H_{30}N_4FeO_3$, durch concentrirte Schwefelsäure entstehenden Hämatoporphyrin früher vorläufig die Formel $C_{32}H_{34}N_4O_5$ zugeschrieben (*diese Berichte* XVII, 2271). Sie haben nunmehr in dem mit Bromwasserstoff gesättigten Eisessig ein Mittel gefunden, um das Hämin[1]) unter Abspaltung von Eisen glatt in Hämatophorphyrin zu verwandeln, welches allerdings ganz andere Eigenschaften als das bisher bekannte zeigt. (Die Einzelheiten des Verfahrens siehe im Original.) Das so bereitete Präparat hat die Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3$, ist leicht in fixem und kohlensaurem Alkali, verdünnten Mineralsäuren und Alkohol, wenig in Aether, Amylalkohol und Chloroform, fast nicht in Wasser und verdünntem Essig löslich; das Spectrum seiner Lösung in Alkohol oder Alkali zeigt die vier von Hoppe-Seyler und M. Nobel beschriebenen Absorptionsstreifen. Die Substanz ist braunroth, amorph und leicht veränderlich; schon bei 100° verliert sie allmählich die Fähigkeit, sich in Salzsäure und Alkohol zu lösen und färbt sich bräunlich. Das Chlorhydrat, $C_{16}H_{18}N_2O_3 . HCl$, bildet nicht haltbare, anscheinend krystallwasserhaltige Nadelbüschel (Zeichnung) und ist nach dem Pulvern und Trocknen über Schwefelsäure amorph. Das Natriumsalz, $C_{16}H_{17}NaN_2O_3 + H_2O$, tritt in mikroskopischen, concentrisch gruppirten Prismen auf (Zeichnung); aus ihm können durch Umsetzung mit Metallsalzen andere (braunrothe, amorphe) Salze gewonnen werden, welche theils 1, theils 2 Aequivalente Metall enthalten. Ob das früher (l. c.) mit Schwefelsäure bereitete Hämatoporphyrin ein Gemenge ist oder vielleicht ein Anhydrid des wahren Hämatoporphyrins ($C_{32}H_{34}N_2O_5 = 2C_{16}H_{18}N_2O_3 - H_2O$),

[1]) Auch Hämatin wird durch Bromwasserstoff und Eisessig in Hämatoporphyrin verwandelt, doch ist die Ausbeute viel geringer als beim Hämin.

ist noch unentschieden. Hämatoporphyrin hat also die gleiche Zusammensetzung wie Bilirubin, welches nach Maly allerdings die verdoppelte Formel, d. i. $C_{32}H_{36}N_4O_6$, besitzt; beide Körper sind bei auffälliger Verschiedenheit in manchen Punkten einander sehr ähnlich, wie Verfasser hervorheben. Dem Organismus einverleibt wird Hämatoporphyrin zum kleinen Theil mit dem Harn abgeschieden, grösstentheils zurückgehalten und vielleicht zur Hämoglobinbildung verwendet.

Gabriel.

Ueber Derivate des Chinonimids von Ernst v. Bandrowski (*Monatsh. f. Chem.* 9, 133—137). Wie Verfasser früher (*diese Berichte* XX, Ref. 719) nachgewiesen hat, wird Diphenyl-*p*-phenylendiamin, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{smallmatrix}$, zu Diphenyl-*p*-azophenylen, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}NC_6H_5\\|\\NC_6H_5\end{smallmatrix}$, oxydirt. Er zeigt nunmehr, dass auf analogem Wege die substituirten *p*-Amidophenole sich zu Derivaten des noch unbenannten Chinonimids, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH\\|\\O\end{smallmatrix}$, oxydiren lassen: so wurde aus *p*-Oxydiphenylamin quantitativ Chinonphenylimid, $\left\{\begin{smallmatrix}C_6H_4\\O\end{smallmatrix}\right\}N.C_6H_5$ (vergl. Calm und Philipp, *diese Berichte* XVII, 2431), und aus *p*-Oxy-*p*-tolylphenylamin Chinon-*p*-tolylimid, $\left\{\begin{smallmatrix}C_6H_4\\O\end{smallmatrix}\right\}N.C_6H_4.CH_3$, erhalten. Letztere Verbindung stellt tiefrothe, grünschimmernde Krystalle dar, welche bei 70° schmelzen und leicht in den üblichen Solventien, am wenigsten in Ligroïn löslich sind.

Gabriel.

Zur Kenntniss des Schellacks (I.) von Rudolf Benedikt und Edmund Ehrlich (*Monatsh. f. Chem.* 9, 157—164). Wenn man Schellack (1 k) in der üblichen Weise durch Kochen mit verdünnter Sodalösung zunächst von Wachs befreit (welches sich an die Oberfläche begiebt und nach dem Erkalten abgehoben wird) und alsdann mit 300 g Natron in 20 L. Wasser 2 Stunden lang kocht, so fällt beim Ansäuern der Lösung nicht mehr eine bröckliche Masse aus, sondern ein klebriges Harz, welches die Verfasser als flüssigen Schellack bezeichnen. Letzterer liefert, mit unverändertem Schellack vermischt, plastische Harze von beliebigen Weichheitsgraden, verliert beim Erhitzen Wasser und erstarrt alsdann beim Erkalten zu einer festen, dem ursprünglichen Schellack sehr ähnlichen Masse. Der flüssige Schellack zeigt dieselbe chemische Zusammensetzung wie Schellackharz, hat dagegen die Säurezahl 204 (während letzteres die Säurezahl 66 zeigt). Verfasser geben dem flüssigen Schellack die Formel $C_{46}H_{72}O_{12}$ und dem Magnesiumsalze, welches beim Kochen einer alkoholischen Harzlösung mit Magnesia als wasserlösliche Materie erhalten wird, die Formel $C_{46}H_{70}Mg_2O_{13}$.

Aus dem wachsbefreiten Schellackharz wurde durch Oxydation mit Permanganat in stark alkalischer Lösung reichlich Azelaïnsäure gewonnen. Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Natriumthiosulphat auf Kupferoxydsalze von G. Vortmann (*Monatsh. f. Chem.* 9, 165—179). Wird eine Kupfersulphatlösung allmälich mit Natriumthiosulfatlösung versetzt, so erhält man nach einander eine braun-, grün-, grüngelbe, gelbe und schliesslich farblose Flüssigkeit. Wird nur soviel Thiosulfat zugesetzt, dass eine grünlichgelbe Lösung entsteht, so scheidet sich beim Stehen oder gelinden Erwärmen ein gelbes, krystallinisches Salz ab, dessen Zusammensetzung von verschiedenen Autoren (Lenz, Siewert, Kessel, Russel, Jochum) meist verschieden angegeben wird. Verfasser hat die Untersuchung desselben wieder aufgenommen und dabei constatirt, dass 2 Verbindungen auftreten, deren Reindarstellung folgendermaassen gelingt. 1) Eine Mischung kaltgesättigter Lösungen von 1 Mol. Kupfersulfat von 2 Mol. Natriumthiosulfat scheidet bei gewöhnlicher Temperatur grünlich gelbe, mikroskopische Prismen (A) von $Cu_2S_2O_3 . Na_2S_2O_3 3H_2O$ ab, d. h. dasselbe Salz, welches Russel und Jochum allerdings mit anderem Wassergehalt beschrieben haben. 2) Werden die erwähnten Kupfervitriol- und Thiosulfatlösungen vor dem Zusammenbringen auf 40° erwärmt und nach dem Vermischen in 40° warmes Wasser gestellt, so scheiden sich citronengelbe mikroskopische Krystalle (B) von $3Cu_2S_2O_3 . 2Na_2S_2O_3 8H_2O$ in Krusten und Warzen ab; diese Verbindung geht in das von Lenz beschriebene Salz mit $5H_2O$ über, wenn man sie nicht nur mit Wasser, sondern auch mit Alkohol auswäscht und über Schwefelsäure trocknet. — Durch anhaltendes Waschen oder Digeriren verwandelt sich das Salz A in das Salz B. Von Wasser oder verdünnter Schwefelsäure wird das Salz B wie folgt zerlegt: $3CuS_2O_3 . 2Na_2S_2O_3 . 8H_2O = 3Cu_2S + 2Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 2S + 2SO_2 + 7H_2O$. Bei den Versuchen, v. Hauer's Salz $Cu_2S_2O_3(H_2S_2O_3)_2$ darzustellen, wurde nur Salz B erhalten.

Die Verbindungen, welche auf 1 Mol. $Cu_2S_2O_3$ mehr als 1 Mol. $Na_2S_2O_3$ enthalten (Lenz, Rammelsberg, Russel, Jochum), werden am bequemsten in der Weise bereitet, dass man eine wässerige Lösung des Salzes B mit den berechneten Mengen Natriumthiosulfat versetzt und Alkohol hinzufügt: die betreffenden Doppelsalze fallen dann zunächst als Oele aus und erstarren schliesslich krystallinisch, wenn man sie wiederholt mit absolutem Alkohol verrührt. So wurden dargestellt: $Cu_2S_2O_3 . 2Na_2S_2O_3 . + 4$ und $2H_2O$, $Cu_2S_2O_3 . 3Na_2S_2O_3 + 2H_2O$, $Cu_2S_2O_3 . 4Na_2S_2O_3 + 6H_2O$; ihre wässerige Lösung giebt mit Barytsalzen eine weisse Fällung von $Cu_2S_2O_3 . 2BaS_2O_3 . 7H_2O$. Gabriel.

Ueber trocknende Oelsäuren (V.) von K. Hazura (*Monatsh. f. Chem.* 9, 180—207). Aus dem Filtrate von der Sativinsäure und Linusinsäure, wie es bei der Darstellung dieser beiden Säuren und durch Oxydation der Leinölsäure erhalten wird (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 316, 557), hat Verfasser ein neues Oxydationsproduct der Oelsäure, die Isolinusinsäure $C_{18}H_{38}O_8$ gewonnen. Selbige schmilzt bei 173—175°, krystallisirt in prismatischen Nadeln, löst sich nicht in Aether, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, leicht in heissem Alkohol und Wasser, ist eine Hexaoxysäure und giebt krystallisirte Salze mit den Alkalien und Baryt. — Ferner wurde in dem oben erwähnten Gemisch von Sativin- und Linusinsäure noch Dioxystearinsäure (Schmp. 130—131° statt 136—137°) nachgewiesen. — Sativinsäure liess sich durch Behandlung mit Phosphortrijodid und Wasser in ein jodhaltiges Oel verwandeln, welches in alkoholischer Lösung bei der Reduction mit Zink und Salzsäure in Stearinsäure überging; Sativinsäure ist also Tetraoxystearinsäure.

Da die flüssige Fettsäure des Leinöls bei der Oxydation somit die 4 Säuren Dioxystearinsäure $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$, Sativinsäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$, sowie Linusin- und Isolinusinsäure $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$, liefert, besteht sie gemäss der früher (*diese Berichte* XX, Ref. 558) aufgestellten Regel aus den 4 ungesättigten Säuren: Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$, Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$, sowie Linolen- und Isolinolensäure $C_{18}H_{30}O_2$. Bei der Bromirung der Leinölsäure entstehen Oelsäuredibromid, Linolsäuretetrabromid sowie Linolen- und Isolinolenhexabromid. (Vergl. auch d. folg. Ref.)

Gabriel.

Ueber trocknende Oelsäuren (VI.) von K. Hazura und A. Grüssner (*Monatsh. f. Chem.* 9, 198—207). Im Anschluss an die vorangehende Untersuchung haben Verfasser die flüssigen Fettsäuren aus Hanföl, Nussöl, Mohnöl und Cottonöl oxydirt und zwar mit folgendem Ergebnisse:

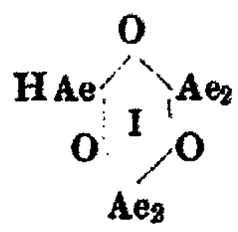
	aus 100 Th. flüssiger Fettsäuren des			
	Hanföls	Nussöls	Mohnöls	Cottonöls
Dioxystearinsäure	4	2.5	8.5	23
Sativinsäure	24	25	18.5	31.5
Linusin- und Isolinusinsäure . . .	2.5	2	0.3	—

In den flüssigen Fettsäuren der 3 ersten Oele sind also Oelsäure, Linolsäure, Linolen- und Isolinolensäure enthalten; die Fettsäure des letzten Oeles besteht nur aus Linol- und Oelsäure. — Verfasser haben schliesslich die Versuche von Norton und Richardson, welche in *diesen Berichten* XX, 2735 auf Grund von Analysen und Dampfdichte-

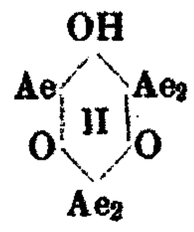
bestimmungen für den grössten Theil der Leinölsäure die Formel $C_{20}H_{36}O_2$ aufgestellt haben, wiederholt und dabei gefunden, dass unter 90 mm Druck nur etwa $^1/_3$ (nicht $^3/_4$) der Oelsäure überdestillirt werden kann; aus dem Destillat scheidet sich eine bei 130° schmelzende Säure von der Zusammensetzung der Sativinsäure ab und der ölige Antheil ist kein einheitliches Product. Gabriel.

Ueber das Verhalten der *o*-Oxychinolincarbonsäure und deren Derivaten im Organismus von S. Królikowski und M. Nencki (*Monatsh. für Chem.* 9, 208 bis 216). *o*-Oxychinolincarbonsäure (R. Schmitt und Engelmann, *diese Berichte* XX, 1217, 2690) wird zum grössten Theil unverändert mit dem Harn abgeschieden; Methyltrihydro-*o*-oxychinolincarbonsäure (l. c.) wird nur zu ganz geringem Theil im Organismus zu Dioxychinolincarbonsäure $C_{11}H_{11}NO_4$ (aus Alkohol in rhombischen Nadeln und Prismen vom Schmp. 254 bis 255°) oxydirt, während ca. 70—80 pCt. aus dem Harn wiedergewonnen werden können. Gabriel.

Neue Beobachtungen über Desmotropie bei Phenolen (I.) von J. Herzig und S. Zeisel (*Monatsh. f. Chem.* 9, 217—226). Veranlasst durch die Publication Will's über Trimethyläther der 3 Trioxybenzole (*diese Berichte* XXI, 602) theilen Verfasser schon jetzt einige Beobachtungen mit, welche sie bei dem Studium der Einwirkung des Jodäthyls auf Phloroglucinkalium gemacht haben. Aus früheren Arbeiten über denselben Gegenstand (Benedikt, *Ann. Chem. Pharm.* 178, 92, Will und Albrecht, *diese Berichte* XVII, 2098) schien den Verfassern hervorzugehen, dass letztere Reaction zu einem Phloroglucintriäthyläther nicht führt; sie haben die nunmehr durch die Beobachtungen Baeyer's über den Bindungswechsel im Phloroglucinmolekül (*diese Berichte* XIX, 159) angeregt, den Gegenstand wieder aufgenommen und dabei in der That gefunden, dass bei der Wechselwirkung von Phloroglucin Jodäthyl und Kali mindestens 5 Aethylgruppen direct mit den Kohlenstoffatomen des Phlorglucins in Verbindung treten. Von den beiden für das entstandene Pentaäthylphloroglucin wahrscheinlichen Formeln



und



verdient die zweite (bisecundäre) den Vorzug, weil durch weitere Aethylirung ein Hexaäthylproduct entsteht, welches eine durch Jodwasserstoff abspaltbare Aethylgruppe enthält. Zur Aethylirung des Phloroglucins wurden 20 g des letzteren in eine lauwarme Lösung von

40 g Kali in 400 ccm 95 pCt. Alkohol eingetragen und nach einigem Umschwenken 125 g Jodäthyl zugesetzt. Nach Vollendung der freiwilligen Reaction erwärmt man noch ca. 2 Stunden auf dem Wasserbade, destillirt den Alkohol ab, löst den Rückstand in Wasser und schüttelt nach dem Ansäuern mit Aether aus. Das ätherische Extract hält, wenn man es mit wässrigem Kali wiederholt schüttelt, ein indifferentes, von Benedikt, sowie Will und Albrecht bereits beobachtetes Oel (A.) zurück; aus den alkalischen Ausschüttelungen wurde nach Zusatz von Säure und etwas Natriumsulfit mit Aether ein braunes Product extrahirt, welches nochmals wie oben mit Kali, Jodäthyl und Alkohol behandelt wieder indifferentes Oel und in Kali lösliche Substanz ergab. Letztere erstarrt nach dem Verjagen des Aethers krystallinisch, und ihre Menge beträgt nach Umkrystallisiren aus 60—70 procentigem Alkohol 4.7—5.8 g. Wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt stellt sie Plättchen dar, und schmilzt bei 91—94°. Das so bereitete Pentaäthylphloroglucin spaltet beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure kein Aethyl ab, zeigt ebenso wenig wie das indifferente Oel A die Spahnreaction des Phloroglucins und geht durch weitere Behandlung mit Kali und Jodäthyl sehr schwierig in Hexaäthylphloroglucin $C_6O_3(C_2H_5)_6$, eine ölige, in Kali völlig unlösliche Substanz, über. — Das Oel A hat dieselbe Zusammensetzung wie das Pentaäthylphloroglucin, ist aber unlöslich in Alkalien und giebt beim Behandeln mit Jodwasserstoff seine Aethylgruppen theilweise ab, scheint also ein Gemisch von Aethern der gemischten Pseudoformen des Phloroglucins zu sein. Gabriel.

Ueber eine neue Darstellungsweise der Biguanide und über einige Derivate des Biguanids von A. Smolka und A. Friedreich (*Monatsh. f. Chem.* 9, 227—241). Verfasser stellen die Chlorhydrate des Biguanids, $NH\left(.C\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}\right)_2$, resp. seiner Substitutionsproducte bequem dar, indem sie eine alkoholische Dicyandiamidlösung mit Salmiak resp. salzsaurem Amin auf ca. 100° erhitzen. So erhielten sie bei 105° das Biguanid, $C_2H_7N_5$, das Aethylbiguanid, $C_4H_{11}N_5$, und das Phenylbiguanid, $C_8H_{11}N_5$. Metallverbindungen des letzteren haben Verfasser derart bereitet, dass aus Phenylbiguanidchlorhydrat und Metallhydroxyd das Chlorhydrat des Metallbiguanids erzeugt und dieses dann in die freie Metallbasis und deren Salze übergeführt wurde. So wurden folgende Verbindungen dargestellt: $(C_8H_{10}N_5)_2Cu + 1^1/_2H_2O$, ein dunkelrosenrothes Krystallpulver, bei 130—135° sich zersetzend; $(C_8H_{10}N_5)_2Cu.2HCl + 1^1/_2H_2O$, carminroth, beginnt bei 140° zu zerfallen; $(C_8H_{10}N_5)_2H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$, rosenroth, mikrokrystallinisch, zersetzt sich gegen 150°;

$(C_8H_{10}N_5)_2Cu.H_2CrO_4 + H_2O$, grünlichgelbe Körner, zerfällt bei ca. 150°; $(C_8H_{10}N_5)_2Ni$, eigelbes Pulver, $(C_8H_{10}N_5)_2Ni.2HCl$, gelbe Körner, zerfällt bei ca. 150°; $(C_8H_{10}N_5)_2Ni.H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$, orangegelbe Täfelchen, zerfällt über 150°; $(C_8H_{10}N_5)_2Co + 1^1/_2H_2O$, dunkelrosenroth, zerfällt bei 145°; $(C_8H_{10}N_5)_2Co.2HCl + {}^1/_2H_2O$, himbeerfarbene Täfelchen, zerfällt bei ca. 140°; $(C_8H_{10}N_5)_2Co.H_2SO_4 + H_2O$, carminrothe Nadeln, bei ca. 150° zerfallend.

Gabriel.

Die Bromabsorption der Mineralöle von Jos. B. Mc. Arthur (*Journ. Soc. Chem. Ind.* VII, 65—67). Für eine grössere Anzahl Mineralöle und vegetabilischer Oele werden die Quantitäten Brom, welche unter gleichen Umständen von den Oelen absorbirt werden, angegeben. Beziehungen allgemeinerer Art werden aus den gegebenen Zahlen nicht erschlossen.

Schertel.

Bemerkung über die Oxydation von Terpentin, Campheröl und Sonnenblumenöl an der atmosphärischen Luft von C. T. Kingzett (*Journ. Soc. Chem. Ind.* VII, 67—69). Verfasser hat zu technischen Zwecken zur Darstellung desinficirender Verbindungen öfters Campheröl an Stelle von Terpentin in grösseren Mengen verwendet. Einmal wurden mittelst 120 Gallonen desselben in 52 Stunden 1 kg Wasserstoffhyperoxyd gewonnen, ein anderes Mal mit 320 Gallonen 3.379 kg. Das spec. Gewicht des Oeles erhöhte sich dabei auf 0.920, die Fähigkeit desselben, Wasserstoffhyperoxyd zu erzeugen, war noch nicht erschöpft. Auf die theoretischen Erörterungen der Verfasser über die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd bei der Oxydation der Terpene kann nur verwiesen werden. — Sonnenblumenöl lieferte kein Wasserstoffhyperoxyd.

Schertel.

Ueber die Chlorirung des Isopropyläthylens von J. Kondakow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1888 [1], 141—148). Die Chlorirung des bei 21—24° siedenden Isopropyläthylens, das in reinem Zustande bis jetzt noch nicht der Einwirkung von Chlor ausgesetzt worden war, wurde bei — 20° und bei + 16° in der Weise ausgeführt, dass das Chlor in einer grösseren Entfernung von der Oberfläche des Kohlenwasserstoffes eingeleitet wurde, wodurch eine zu starke Erwärmung an der Reactionsstelle und ein Verlust durch Mitreissen des Kohlenwasserstoffes durch den Gasstrom vermieden und ausserdem nicht nur der Vortheil erreicht wurde, dass die Einwirkung bis zu Ende unter denselben Bedingungen, d. h. immer zwischen zwei Gasen vor sich ging, sondern auch der, dass der Reactionsverlauf bequem zu verfolgen war, indem die entstehenden schweren Chlorproducte sich verdichtend an den Wänden in Tropfen herabflossen. Wenn sich weiter keine Tropfen bildeten, wurde das Reactionsproduct

sorgfältig durch Wasser gewaschen — zur Entfernung des Chlorwasserstoffes, dessen Entstehung, wenn auch in geringer Menge, immer constatirt wurde — sodann getrocknet und fractionirt. Fast alles destillirte zwischen 143 und 145° über und nur ein ganz geringer Antheil siedete zwischen 100 und 143°. Derselbe enthielt ein Monochlorid, das möglicher Weise infolge eines geringen Gehaltes an unsymmetrischem Aethylmethyläthylen im Isopropyläthylen entstanden sein konnte, denn beim Behandeln des Chlorides mit einer Pottaschelösung wurde ein, seinem Geruche nach an den α-Aethylallylalkohol erinnerndes Oel erhalten, das beim Erwärmen mit 1procentiger Schwefelsäure einen Aldehyd gab. Das Hauptproduct 143—145° erwies sich, seiner Dampfdichte und Analyse nach, als das Chloradditionsproduct des Isopropyläthylens, $C_5H_{10}Cl_2$, vom spec. Gewicht 1.1106 bei 0° und 1.0923 bei 17.5°. Zur Feststellung der Structur dieses Dichlorids, $(CH_3)_2CHCHClCH_2Cl$, wurde es in das entsprechende Glykol übergeführt. Am besten erwies sich hierzu Erwärmen des Dichlorids mit geschmolzenem Kaliumacetat und Essigsäure im Rohre auf 120°, trotzdem war aber die Ausbeute so gering, dass es nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte, ob der erhaltene, bei 212—219° übergehende Sirop in der That das erwartete Isopropyläthylenglykol darstelle. Beim Behandeln mit alkoholischer Natronlauge wurde aus dem Dichlorid ein zwischen 91 und 96° übergehendes Monochlorid, C_5H_9Cl, erhalten, das weder durch Wasser, noch durch eine Pottaschelösung bei 100° angegriffen wurde. Vorliegende Untersuchung beweist jedenfalls, dass reines Isopropyläthylen mit Chlor nur ein Additionsproduct bildet.

Jawein.

Ueber die Chlorirung des »gemischten Amylens« von J. Kondakow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1888 [1], 148—159). Das aus dem Gährungsamyljodid entstehende »gemischte Amylen«, das aus dem Isopropyläthylen und dem unsymmetrischen Aethylmethyläthylen besteht, gab bei der bei 16° ausgeführten Chlorirung viel Chlorwasserstoff und ein Gemenge von im Wasser zu Boden sinkenden Producten, die gewaschen, getrocknet und dann fractionirt wurden, wobei, wenn kein Ueberschuss von Chlor angewandt worden war, vier verschiedene Antheile aufgesammelt werden konnten. Der zwischen 27—33° siedende erwies sich als unverändertes Amylen, der vom Siedepunkt 140—145° als das Isopropyläthylenchlorid, $C_5H_{10}Cl_2$ (s. vorhergeh. Ref.), und der Antheil von 101—103° als ein ungesättigtes Monochlorid, C_5H_9Cl, dessen Entstehung dem unsymmetrischen Aethylmethyläthylen zuzuschreiben ist. Zwischen 103 und 140° war ein Gemisch der beiden soeben genannten Chloride aufgesammelt worden. Zur Aufklärung der Structur wurde das Monochlorid, nachdem es festgestellt worden, dass dasselbe durch Wasser nicht in den entsprechenden Alkohol übergeführt wird, mit einer 2procentigen

Pottaschelösung 25 Stunden lang am Rückflusskühler erwärmt. Durch Uebersättigen mit Pottasche wurde dann ein nach Allylalkohol riechendes Oel ausgeschieden, das sich in Wasser nicht mehr vollkommen auflöste. Den ungelöst gebliebenen Theil hält Kondakow für das Aldehydmonochlorid, $(CH_3)(CH_2CH_3)C:CHCl$, während aus dem in Lösung gegangenen Theil durch Pottasche wieder ein Oel ausgeschieden wurde, das nach dem Behandeln mit Silberoxyd grösstentheils bei 133—134.5° destillirte und sich als ein ungesättigter Alkohol von der Formel $C_5H_{10}O$ herausstellte. 1 procentige Schwefelsäure führte den Alkohol vollständig in einen bei 87° siedenden Aldehyd über, der mit Silberoxyd ein Silbersalz der Valeriansäure gab. Kondakow hält den Aldehyd für identisch mit dem Aethylmethylessigsäurealdehyd und schreibt dem Alkohol die Structurformel $CH_2:C.(CH_2.CH_3)CH_2OH$ zu. Die Bezeichnung desselben wäre also α-Aethylallyl- oder Angelikaalkohol. Die primäre Natur des Alkohols wurde noch durch die von Menschutkin erhaltenen Aetherificationsdaten bestätigt und die Verschiedenheit desselben von dem Tiglinalkohol von Lieben und Zeisel (*diese Berichte* XIX, Ref. 394) dadurch festgestellt, dass der zur Vergleichung dargestellte Tiglinalkohol (im Gemisch mit Aethylmethylcarbinol) durch 1 procentige Schwefelsäure bedeutend langsamer als der erhaltene Angelikaalkohol in den Aldehyd übergeführt werden konnte. Endlich wurde noch die Ueberführung des Alkohols in ein Glycerin, durch Erwärmen des Bromids mit Bleioxyd und Wasser, versucht, doch die geringe Ausbeute liess keine genauere Untersuchung zu. Soviel geht übrigens aus der vorliegenden Arbeit mit Sicherheit hervor, dass beim Chloriren des gemischten Amylens das Isopropyläthylen ein directes Additionsproduct giebt, während aus dem unsymmetrischen Aethylmethyläthylen ein Substitutionsproduct, wahrscheinlich das α-Aethylallylchlorid, $CH_3.CH_3CH_2.C:CHCl$, entsteht. Jawein.

Ueber die Mono- und Dinitroparaazobenzoësäure von A. Rodzjanko (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1888 [1], 18—29). Als Ausgangsmaterial diente das feste Nitrotoluol, das mittelst des Chromsäuregemisches in die *p*-Nitrobenzoësäure und dann weiter durch Natriumamalgam in die *p*-Azobenzoësäure übergeführt wurde. Zum Nitriren wurde die zwischen Fliesspapier getrocknete noch 30 bis 35 pCt. Wasser haltende Azobenzoësäure mit der 16 fachen Menge Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.535 unter beständigem Schütteln langsam bis zu 79° erwärmt und nachdem sich alles gelöst durch Wasser gefällt, wobei aus 10 g der Säure 10.5—11 g Niederschlag erhalten wurden. Letzterer wurde mit kaltem und warmem Wasser gewaschen und zuerst aus Eisessig und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Die auf diese Weise als ein hellgelbes krystallinisches

Pulver erhaltene Mononitroazobenzoësäure, $C_{14}H_9(NO_2)N_2O_4$, zersetzte sich bei 270°, war in Wasser, Aether und Benzol unlöslich und erforderte 26.2 Th. siedenden und 280.4 Th. kalten Alkohol zur Lösung. Von den Salzen der Säure erwiesen sich die sauren als beständig, während die neutralen Salze schon durch Wasser in die sauren übergingen. Das saure Kaliumsalz entspricht der Formel $KC_{14}H_8(NO_2)N_2O_4 + 3aq$, das Natriumsalz enthält 4 und das des Calciums 5 Mol. Wasser. Das neutrale Silbersalz hat die Zusammensetzung $Ag_2C_{14}H_7(NO_2)N_2O_4$. Der Aethylester der Mononitroazobenzoësäure krystallisirt in rhombischen hellgelben Blättchen, die bei 98° schmelzen. Ebendieselbe Mononitroparaazobenzoësäure wurde auch beim Nitriren (auf die beschriebene Weise) der durch Zersetzung des Nitrobenzyls entstehenden Azobenzoësäure von Zinin erhalten, was zweifelsohne auf die Identität der beiden Azobenzoësäuren hinweist. Die Dinitroparaazobenzoësäure entsteht beim Behandeln von 1 Th. der Azobenzoësäure mit 30 Th. Salpetersäure (1.535) bei einer dem Siedepunkt der letzteren nahen Temperatur. Man erhält beim Fällen mit Wasser 12—12.5 g der rohen Säure aus 10 g der Azobenzoësäure. Die auf dieselbe Weise wie die Mononitrosäure gereinigte Dinitroazobenzoësäure bildet verwachsene feine Nadeln vom Zersetzungspunkte 257°. In Wasser, Aether und Benzol ist sie unlöslich, löslich dagegen in der 16.5 fachen Menge heissen und der 160.3 fachen kalten Alkohols. Die Säure bildet beständige neutrale Salze z. B. $K_2C_{14}H_6(NO_2)_2N_2O_4 + 4aq$; ebenso ist das Natriumsalz zusammengesetzt. Das Calcium- und Baryumsalz enthält 5 Mol. Wasser. Das Silbersalz ist $Ag_2C_{14}H_6(NO_2)_2N_2O_4$. Der Aethylester bildet seidenartige gelbliche Härchen, löst sich in Alkohol, aus dem er nach dem Zusatz von einigen Tropfen Aether besser auskrystallisirt (was auch bei dem Ester der Mononitrosäure beobachtet worden ist) und schmilzt bei 128°. Jawein.

Ueber die Einwirkung von Silberoxyd auf Methan und Aethylen von Olga Darvydowa (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* Protok. 1888, 362). Auf Methan wirkt Silberoxyd selbst beim Erwärmen im Rohre auf 150° nicht ein, während beim Aethylen die Reaction schon bei 130° beginnt. Hierbei entstehen je nach der Bereitungsweise des Silberoxyds und der Einwirkungstemperatur verschiedene Reactionsproducte. Silberoxyd, das durch Fällen mit Natronlauge dargestellt und bei 150° getrocknet war gab mit dem Aethylen bei 140—145° viel Silbercarbonat und ein Salz einer nicht näher erforschten Säure. Viel energischer verlief die Reaction mit Silberoxyd, das durch eine Barytlösung gefällt und nur bei 105° getrocknet worden war. Es schieden sich viel Wasserdämpfe aus und der grösste Theil des Oxyds war vom Aethylen bis zu metallischem

Silber reducirt worden. Nach den Versuchen der Verfasserin kann das Silberoxyd zur Trennung des Wasserstoffs vom Methan und Aethylen aus einem Gasgemische benutzt werden, da beim Erwärmen auf dem Wasserbade im zugeschmolzenen Rohre nur der Wasserstoff vom Silberoxyde vollständig absorbirt wird. Jawein.

Physiologische Chemie.

Ueber die Wasserausscheidung des menschlichen Körpers durch Haut und Nieren bei thermisch-indifferenten Bädern von L. Riess (*Arch. f. experim. Pathol.* 24, 65—77). Auf Grund früherer Beobachtungen bei kurzen Bädern[1]) nimmt man gewöhnlich eine Herabsetzung der Schweissecretion und eine vermehrte Diurese als Folge von Bädern an. Riess beobachtete die entgegengesetzten Wirkungen bei tagelang fortgesetzten indifferenten Bädern von ca. 28° R., sowohl an leichteren Patienten als auch an schwereren, bei denen starke Oedeme verschwanden trotz verminderter Urinabscheidung. Herter.

Ueber die titrimetrische Bestimmung des Harnstoffs von Th. Pfeiffer (*Zeitschr. f. Biolog.* 24, 336—350). Vertheidigung gegen E. Pflüger's Angriff der Rautenberg'schen Methode (*diese Berichte* XXI, Ref. 32). Verfasser hat stets die vollständige »Neutralisation« durch das Calciumcarbonat abgewartet, er hat auch bei Titrirung im Herbivorenharn die terminale Gelbfärbung bereits im Becherglase eintreten sehen, aber bei anderen Harnen dieselbe deutlicher beim Eintragen einer Probe in den weissen Brei von Natriumbicarbonat erkennen können. Verfasser sieht in den von ihm ausgeführten Controlanalysen, sowie in den von Pflüger ausgeführten Bestimmungen zum Vergleich mit Kjeldahl's Methode Beweise für die Berechtigung des Rautenberg'schen Verfahrens, welches allerdings nach Pfeiffer's Ausführungen nicht den Harnstoff, sondern den Gesammtstickstoff im Harn dosiren würde. Herter.

---

[1]) Lehmann, *Arch. f. pathol. Anat.* 58, 92, 1873; *Zeitschr. f. klin. Med.* 6, 206, 1883. Grefberg, *ibid.* 5, 71, 1882.

Ueber die ungleiche Resistenz des Blutfarbstoffs verschiedener Thiere gegen zersetzende Agentien von Friedr. Krüger (*Zeitschr. f. Biolog.* 24, 318—335). Ernst Körber, welcher unter Leitung von Al. Schmidt arbeitete, unterwarf circa 100fach verdünntes Blut der zersetzenden Wirkung von Natronlauge und von Essigsäure und fand den Blutfarbstoff der Pflanzenfresser viel schwerer zersetzlich als den der Fleischfresser und des Menschen. Auf Vorschlag von Schmidt stellte Verfasser reine Lösungen von krystallisirtem Oxyhaemoglobin vom Hund und vom Pferd dar und bestätigte an diesen Lösungen die von Körber erhobenen Befunde. Herter.

Zur Lehre von der Wirkung der Salze. I. Das Verhalten der Eiweisskörper des Blutserums gegen Salze von S. Lewith (*Arch. f. experim. Pathol.* 24, 1—16). Nach dem Vorgang von Halliburton und Kander (*diese Berichte* XIX, Ref. 611) verfolgte Lewith auf Veranlassung von Hofmeister quantitativ die Fällung von Globulin und Albumin aus Blutserum; letzteres war in bestimmter Weise verdünnt, da concentrirtere Eiweisslösungen weniger Salz zur Fällung erfordern. Nach Halliburton werden Serumglobulin ausser durch Magnesiumsulfat unter anderem gefällt durch Sättigung mit Kaliumacetat, Natriumchlorid, Natriumnitrat, Natriumacetat, Calciumchlorid, nach Verfasser auch mit Natriumchlorat, Calciumnitrat und mit Kaliumchlorid, Natriumsulfat, Natriumphosphat; letztere drei Salze fand Halliburton unwirksam, wahrscheinlich weil er bei Temperaturen unter 15° arbeitete, wo diese Salze sich nicht in ausreichender Menge lösen. Schwerer lösliche Salze wirken nicht fällend oder wenigstens nicht vollständig ausfällend. Globulin wird vor dem Albumin ausgesalzen. Eine Ausnahme von dieser Regel findet bei den Calciumsalzen statt, welche sich auch dadurch von den Salzen der Alkalien und des Magnesiums unterscheiden, dass sie die Eiweissniederschläge rasch in Wasser unlöslich machen. Verfasser giebt eine Tabelle, aus welcher wir entnehmen, dass für Lösungen mit ca. 1 g Eiweiss in 100 ccm die Globulinfällung beginnt bei einem Salzgehalt von 11.4 g Natriumsulfat, 14.2 Ammonsulfat, 15.0 Natriumacetat, 16.9 Magnesiumsulfat, 22.8 Kaliumacetat, 25.9 Kaliumchlorid, 46.7 g Natriumnitrat. (Die Salze sind wasserfrei berechnet) Am stärksten fällend wirken Sulfate und Acetate, schwächer Chloride und Nitrate. Nur Ammonsulfat, Kaliumacetat und Magnesiumsulfat fällen das Globulin vollständig, die beiden ersteren auch das Albumin. Herter.

Zur Lehre von der Wirkung der Salze. II. Ueber Regelmässigkeiten in der eiweissfällenden Wirkung der Salze und ihre Beziehung zum physiologischen Verhalten derselben von Franz Hofmeister (*Arch. f. experim. Pathol.* 24, 247—260). Hof-

meister dehnte die Versuche Lewith's (sie obiges Referat) auf die Phosphate, Citrate, Tartrate, Chromate, Chlorate, Bromide, Jodide und Bicarbonate der Alkalien und des Magnesiums aus, von denen er die zur beginnenden Fällung von Globulin in verdünntem Eiweiss erforderlichen Minima bestimmte. Es wurde fast nur eine Verdünnung mit 2 g Eiweiss in 100 ccm. benutzt; dass concentrirtere Lösungen weniger Salz erfordern, wurde durch eine besondere Versuchsreihe auch für Kaliumacetat festgestellt. Folgende Tabelle enthält die gefundenen Minima in Grammen für 100 ccm 2 pCt. Eiweisslösung.

	Lithium	Natrium	Kalium	Ammonium
Sulfate	8.61	11.39	fällt nicht	13.39
Phosphate	?	11.69	13.99	16.57
Acetate	?	13.83	16.38	fällt nicht
Citrate	?	14.42	17.07	21.99
Tartrate	?	15.11	17.08	25.05 [1]
Bicarbonate	?	fällt nicht	25.37	?
Chromate	?	21.22	25.59	fällt nicht
Chloride	?	21.21	26.28 [1]	»
Nitrate	?	46.10	fällt nicht	»
Chlorate	?	58.82	»	?

Es hängt demnach die Fällungswirkung sowohl von der Säure, als von der Base ab. Berechnet man diese Werthe als Multipla von Normallösungen [2]), so fällen die Sulfate von Lithium und Natrium und die Phosphate, Acetate, Citrate und Tartrate von Natrium und Kalium das Globulin bereits wenn ihre Concentration das Anderthalbfache einer Normallösung erreicht (Gruppe I); Ammonsulfat fällt als Doppelnormallösung (II); Phosphat, Tartrat und Citrat von Ammonium, Kaliumbicarbonat, Natrium- und Kaliumchromat in 2.5 Normallösung (III); Natrium- und Kaliumchlorid in 3.5 und Natriumnitrat und Natriumchlorat erst in 5.5 Normallösung (Gruppe IV und V). Die Natrium- und Kaliumsalze, welche bis zur Sättigung eingetragen werden können ohne Fällung hervorzurufen, besitzen keine genügende Löslichkeit.) Verfasser bemerkt, dass die das Globulin stark fällenden Salze (I) sich zugleich durch ihre geringe Diffusibilität und ihre purgirende

[1]) In 1 pCt. Eiweisslösung bestimmt.

[2]) Die Phosphorsäure der neutralen Phosphate wurde zweibasisch, die Kohlensäure der Bicarbonate einbasisch berechnet.

Wirkung als Glieder einer Gruppe charakterisiren; vielleicht beruhen alle diese Eigenschaften auf einem kräftigen Wasseranziehungsvermögen. Die Salze der Gruppe IV und V wirken dagegen sämmtlich diuretisch. Das zu Gruppe I gehörige Kaliumacetat ist ebenfalls ein wirksames Diureticum; Halliburton vermuthet, dass dasselbe erst nach Umwandlung in das Carbonat diese Wirkung ausübt.

Die Magnesiumsalze scheinen sich nicht wie die Alkalisalze zu verhalten; Acetat, Chlorid und Nitrat fällen das Globulin nicht; das Sulfat fällt zu 15.93 g, also erst in 2.65 Normallösung, trotzdem dasselbe ein starkes Purgans ist; vielleicht wird es im Darmkanal in Natriumsulfat umgesetzt. Herter.

Harnstoffstickstoff und Gesammtstickstoff im menschlichen Urin von W. Camerer (*Zeitschr. f. Biolog.* 24, 306—317). Verfasser verglich bei 4 Personen den Gesammtstickstoff (bestimmt nach Will-Varrentrapp, siehe *diese Berichte* XVII, Ref. 587) und den Harnstoffstickstoff (incl. Ammoniakstickstoff, bestimmt mittels Natriumhypobromit[1]) nach Hüfner). Die Daten der Tabelle I ergeben, dass der Eintritt der Fäulniss im wohlverschlossenen Urin die Bestimmungen nicht beeinflusst. Tabelle II und III zeigen, dass vermehrte Harnausscheidung in Folge reichlichen Trinkens den Harnstoffstickstoff nicht beeinflusst, wohl aber den Extractivstickstoff, welcher von 1.64 g pro die auf 2.14 gesteigert wurde, die pCt.-Differenz zwischen Gesammtstickstoff und Harnstoffstickstoff stieg von 10.4 auf 13.1 pCt. Tabelle IV bis VI betreffen den Einfluss einer reichlichen Fleischmahlzeit, welche um 11 Uhr a. m. genommen wurde. Dieselbe erhöhte sofort die Stickstoffausscheidung; die stündliche Menge des Harnstoffs erreichte ihr Maximum in der 7. bis 10. Stunde[2]), die des Extractivstickstoffs schon in den vier ersten Stunden nach Beginn der Mahlzeit. Die pCt.-Differenz zeigte ein Maximum von im Mittel 13.5 pCt. unmittelbar nach der Mahlzeit und ein Minimum von 8.5 pCt. ca. 12 Stunden nach derselben. Bei den im Ganzen geringen Schwankungen der pCt.-Differenz (C. fand 10,6 pCt. im Mittel von 6 Personen), können die Bestimmungen nach Hüfner unter Umständen zur Berechnung des Gesammtstickstoffs dienen, besonders wenn eine individuelle mittlere pCt.-Zahl benutzt wird. Herter.

---

[1]) Das Gasentwicklungsrohr wurde nach 15 Min. langem Stehen bei 18 bis 24° abgenommen; der Harnstoffgehalt war durch Wasserzusatz auf 0.5 bis 0.9 pCt. gebracht.

[2]) Becher und Voit fanden dieses Maximum in der 5. bis 7. Stunde. Bestimmungen von Ranke (*Habilitationsschrift* 1858) und von C. (*Correspondenzbl. d. württ. ärztl. Landesvereins* 1887, No. 10) ergaben auch für die Harnsäure in den ersten Stunden nach Eiweisszufuhr erhöhte Werthe.

Haben vegetabilische Eiweissstoffe den gleichen Nährwerth für den Menschen wie die animalischen? von J. Rutgers (*Zeitschr. f. Biolog.* **24**, 351—381). Rutgers und seine Frau führten mit Unterstützung von D. Huizinga je zwei fünfwöchentliche Versuchsreihen an sich selbst aus; in der ersten wurde gemischte Kost genossen, in der zweiten war das zugeführte Eiweiss nur vegetabilisches (Erbsen und Bohnen)[1]. Rutgers, ein ziemlich beschäftigter Arzt (36 Jahr alt, 55 kg im Mittel schwer), nahm bei gleicher Menge stickstofffreier Nahrung in beiden Fällen täglich 16.114 g verdaulichen Eiweissstickstoff, die Frau (39 Jahr, 49 kg) 11 g, berechnet nach den Durchschnittszahlen der Autoren; beide befanden sich dabei in annäherndem Stickstoffgleichgewicht. Wasser wurde ad libitum getrunken, die wechselnden Quantitäten desselben waren ohne regelmässigen Einfluss auf die Harnmenge, wie auch letztere der täglichen Stickstoffmenge nicht proportional war[2]. Die Diät wurde beide Male gut vertragen, nur machten sich schwefelwasserstoffhaltige Darmgase bei ausschliesslich vegetabilischer Eiweissnahrung unangenehm bemerklich; die Acidität des Urins nahm ab; das Körpergewicht hob sich ein wenig, resp. blieb constant. Der Stickstoffgehalt des Urins wurde täglich annähernd nach Pflüger und Bohlandt (*diese Berichte* XIX, Ref. 760) bestimmt, auch einige Male von J. J. Pennink, ebenso wie der der Faeces nach einer Modification der Kjeldahlschen Methode controlirt[3]. Nach den Versuchsresultaten Rutgers' ist den verdaulichen vegetabilischen Eiweissstoffen mindestens der gleiche Nährwerth wie den animalischen zuzuschreiben. Herter.

Eieralbumin und Albumosen von R. H. Chittenden und Percy R. Bolton (*Studies from the laboratory of physiological chemistry, Yale university* II, 126—155, New Haven 1887). Verfasser studirten die nächsten Pepsinverdauungsproducte von Eieralbumin, welches nach Starke[4] globulinfrei bereitet war. Die Substanzen wurden, bei 106° im Vacuum getrocknet, analysirt; ob dieselben vorher durch Kochen coagulirt worden waren, hatte auf die Zusammen-

---

[1] Die täglichen Gesammtkosten betrugen 2.61 resp. 2.22 Mark.

[2] Entgegen früheren Beobachtungen des Verfassers (*over den invloed. van Lever aan doeningen op de utscheiding van Ureum, Acidum uricum en Hippuarzuur.* J. D. Leiden 1879.

[3] Das ohne Zusatz von Kaliumpermanganat erhaltene schwefelsaure Ammoniak wurde mit Ueberschuss von Natriumhydrat destillirt, in Salzsäure aufgefangen und das nach dem Eindampfen zurückbleibende Ammoniumchlorid mit Silbernitrat titrirt. Vergl. H. Weiske, *Landwirthsch. Versuchsstationen* **33**, 305.

[4] Bidrag til studiet af Serumalbumin och hönsäggalbumin. *Upsala läkareförenings förhandlingar* 16; 1881.

setzung keinen Einfluss[1]). Verfasser stellen ihre analytischen Resultate (siehe unten) mit den von anderen erhaltenen und den von den Autoren aufgestellten Formeln zusammen. Die Pepsinverdauung wurde nach vorgängiger Digestion mit Chlorwasserstoffsäure 0.4 pCt., mittels gereinigten künstlichen Magensaftes (mit 0.4 pCt. Salzsäure), während 7—24 Stunden bei 45° bewirkt[2]). Die Trennung der Producte geschah im Wesentlichen nach den von Kühne und Chittenden (*diese Berichte* XVII, R. 258, 79; XX, R. 70) angewandten Methoden. Der durch Sättigung der vom Neutralisationspräcipitat befreiten Flüssigkeit mit Natriumchlorid erhaltene Niederschlag wurde mit Natriumchlorid 10 pCt., 5 pCt. und mit Wasser extrahirt; während Dysalbumose ungelöst bleibt, liefert die Lösung zunächst bei der Dialyse einen Niederschlag von Heteroalbumose und dann mit Alkohol eine Fällung von Protalbumose: das salzgesättigte Filtrat lässt auf Zusatz salzhaltiger Essigsäure vom spec. Gewicht 1.042 Deuteroalbumose mit einem Rest von Protalbumose fallen. Das Verfahren Neumeister's (*diese Berichte* XX, R. 593) war Verfassern noch nicht bekannt, doch zeigt die Geringfügigkeit der mit Kupfersulfat in den Lösungen ihrer Deuteroalbumose erhaltenen Niederschläge, dass dieselben nur spurweise verunreinigt sein konnten. Die Dysalbumose wurde in Salzsäure 0.2 pCt. gelöst und durch Neutralisation wieder gefällt, mit Salzlösung[3]), Wasser, Alkohol, Aether gewaschen. Protalbumose fiel aus essigsaurer und aus neutraler Lösung in gleicher Zusammensetzung (nach Abzug der Asche 2.50 — 12.67 pCt.). Die verschiedenen Albumosen aus Eialbumin scheinen untereinander mehr zu differiren als die aus Fibrin, aber sich von der Muttersubstanz im Ganzen weniger zu entfernen; die Zahlen stimmen für eine Bildung durch Hydration[4]).

---

[1]) Bestimmt nach der von Hammarsten (*diese Berichte* XIX, R. 110) mit 1 a bezeichneten Methode.

[2]) 700 g Schweinemagenschleimhaut wurden 14 Tage bei 40° mit $2^1/_2$ L. 0.5 pCt. Salzsäure digerirt und das Extract mit Ammoniumsulfat gesättigt, der erhaltene Niederschlag wurde mit gesättigter Sulfatlösung gewaschen, in 2 L Salzsäure 0.2 pCt. gelöst und die thymolisirte Lösung dialysirt. Sowohl die wieder angesäuerte Flüssigkeit als auch der bei der Dialyse ausgefallene Niederschlag (in Salzsäure gelöst) wirkte ziemlich stark peptisch.

[3]) Salzlösung nimmt jetzt einen Theil der Substanz auf, den sie bei der Dialyse fallen lässt; auch das aus der Lösung von Dysalbumose in Natriumcarbonat 1 pCt. bei Neutralisirung ausfallende Präcipitat ist in Salzlösung löslich. Verfasser halten die Dysalbumose für durch die Einwirkung des Chlornatriums unlöslich gewordene Heteroalbumose, welche durch obige Behandlung ihre Löslichkeit wieder erhält.

[4]) Vergl. Herth, *diese Berichte* XVII, R. 444.

	Fibrin [1]	Producte aus Fibrin		Eialbumin	Producte aus Eialbumin			
		Proto-albumose	Deutero-albumose		Lösliche Hemi-albumose	Unlösliche Hemi-albumose	Proto-albumose	Deutero-albumose
Kohlenstoff	52.68	50.77	50.65	52 33	50.89	51.04	51.07	51.62
Wasserstoff	6.83	6.78	6.83	6.98	6.81	6.89	6.98	6.97
Stickstoff	16.91	17.14	17.17	15.85	15.98	15.79	16.00	15.82
Schwefel	1.10	1.08	0.97	1.82	—	—	1.95	1.96
Sauerstoff	22.48	24.23	24.38	23.02	—	—	24.00	23.63

Herter.

Bemerkungen zur Chemie der Albumosen und Peptone von R. Neumeister (*Zeitschr. f. Biolog.* 24, 267—271). Die Deuteroalbumosen (vergl. *diese Berichte* XX, R. 593) stehen den Peptonen näher als Prot- und Heteroalbumose, welche Neumeister als »primäre« Albumosen zusammenfasst, denn sie werden im Gegensatz zu diesen nicht gefällt durch Salpetersäure bei Abwesenheit von Salzen, Sättigung mit Chlornatrium ohne Zusatz von Säure, oder durch Kupfersulfat 2 pCt. In Bezug auf das Verhalten gegen Ammoniumsulfat sind frühere Angaben (Kühne und Chittenden, *diese Berichte* XX, R. 71[2]) dahin zu berichtigen, dass allerdings die primären Albumosen durch Sättigung mit diesem Salz vollständig gefällt werden, von den Deuteroalbumosen aber nur die aus Heteroalbumose und Antialbumid gebildeten, nicht aber die aus Protalbumose hervorgegangenen, welche dadurch nicht vollständig vom Pepton getrennt werden können. Zur Darstellung der Albumosen wird demnach das Gemisch der Verdauungsproducte in Salzsäure 3 pCt. bei 40° gelöst, die Lösung neutralisirt, mit Chlornatrium gesättigt und dialysirt. Die sich abscheidende Heteroalbumose wird durch Waschen mit Wasser, worin dieselbe übrigens nicht ganz unlöslich ist, gereinigt. Die zurückbleibende Lösung von Protalbumose wird mit Ammoniumsulfat gesättigt zum Sieden erhitzt, die ausgeschiedene Protalbumose nach dem Erkalten in viel heissem Wasser aufgenommen und nochmals mit Ammoniumsulfat ausgefällt. Die durch Dialyse gereinigte wässerige Lösung derselben wird eingeengt, in Alkohol gegossen, und die ausgefällte Protalbumose mit Aether gewaschen. Die Deutero-

[1]) Nach Hammarsten.

[2]) Auch W. Kühne, *Verhandl. d. naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg* 3, 286.

albumosen werden durch chlornatriumgesättigte Essigsäure niedergeschlagen und in viel siedendem Wasser gelöst. Durch Sättigung mit Ammoniumsulfat wird die in dieser Salzlösung unlösliche Deuteroalbumose ausgeschieden; die in Lösung bleibende wird nach Concentrirung der Flüssigkeit durch Dialyse gereinigt. Herter.

Ueber die Einführung der Albumosen und Peptone in den Organismus von R. Neumeister (*Zeitschr. f. Biolog.* 24, 272—292). In Anbetracht der in den Angaben der Autoren herrschenden Widersprüche prüfte Neumeister auf Veranlassung Kühne's das physiologische Verhalten der peptischen Verdauungsproducte. Selbst nach reichlicher Einführung von Anti- und Amphopepton, Prot- und Deuteroalbumose in Dickdarm und Duodenum von Kaninchen wurde keine Spur derselben in Blut, Harn[1]) oder Leber[2]) vorgefunden. (Das Blut in dem doppelten Volum Ammoniumsulfatlösung 3 pCt. aufgefangen, mit Aether geschüttelt, mit Ammoniumsulfat gesättigt und filtrirt, gab keine Biuretreaction, enthielt also weder Peptone noch Deuteroalbumose; auch liessen sich keine primären Albumosen nachweisen, denn als ein anderer Theil des Blutes, bei 50° eingetrocknet, 8 Tage unter absolutem Alkohol aufbewahrt, dann mit neuem Alkohol unter Zusatz von überschüssigem Calciumchlorid einige Wochen digerirt war, zeigte die wässerige Lösung des Rückstandes keine Biuretreaction). In Uebereinstimmung mit Schmidt-Mühlheim's Beobachtung am Chylus erwies sich auch die Lymphe eines grossen Hundes frei von Pepton. Die Annahme, dass der Eiter stets Pepton enthalte, wurde von Neumeister nicht ausnahmslos richtig gefunden Frische Milch, nach Ausfällung des Caseïns durch Salzsäure in der Kälte, bei 50° eingedampft und dann mit Alkohol behandelt, erweist sich frei von Pepton oder Albumosen (Hofmeister, Dogiel, *diese Berichte* XIX, R. 403); durch Kochen unter Zusatz von Essigsäure werden primäre Albumosen gebildet. — Antipepton und Protalbumose, normalen Kaninchen intravenös[3]) oder subcutan

---

[1]) Zur Ausführung der Biuretreaction muss der Harn stark alkalisch gemacht werden, bei intensiverer Färbung ist es zweckmässig, denselben mit dem Kupfersulfat 1 pCt. zu überschichten. Ammoniumsulfat fällt im Harn vollkommen die Urate, bei Kaninchen auch einen vielleicht mucinartigen Körper. Der Nachweis von Albumosen vermittelst Ferrocyankalium wird durch die Salze des Harns verhindert, nicht aber der Nachweis von Albumin.

[2]) Es wurde bei dieser Gelegenheit beobachtet, dass das Glycogen durch Sättigung der Lösungen mit Ammoniumsulfat vollkommen gefällt wird.

[3]) Die intravenöse Injection von Peptonen und Albumosen ist gefährlich (Schmidt-Mühlheim, *diese Berichte* XIII, 934, Jano, ebend. XIV, 2698) besonders für jüngere Thiere. Ein 8 Wochen alter Hund von 2 kg

eingeführt, treten schnell in den Harn über (Hofmeister, *diese Berichte* XIV, 1115); bei Thieren mit gestörter Urinsecretion (Verfasser unterband die Ureteren) verschwinden dieselben eben so schnell aus dem Blut (Plosz und Gyergyai, Schmidt-Mühlheim, ebend.). Ampho- und Antipepton wird unverändert im Urin ausgeschieden, beim Kaninchen auch die Albumosen, beim Hunde dagegen erscheinen die eingeführten primären Albumosen als Deuteroalbumosen, die eingeführten Deuteroalbumosen als Peptone im Urin. Diese Umwandlungen gehen weder im Blut, noch in der Leber, noch im Urin[1]) vor sich, wie Verfasser durch Controlversuche feststellte; er vermuthet, dass dieselben in den Harnkanälchen Platz greifen; Durchströmungsversuche an der Niere ergaben negative Resultate.

Herter.

Analytische Chemie.

Eine neue Bestimmungsmethode des Mangans von Leop. Schneider (*Monatsh. f. Chem.* 9, 242—254) beruht darauf, dass Wismuthtetraoxyd bei Gegenwart grösserer Mengen Salpetersäure die Manganoxydulsalze schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch und vollständig zu Uebermangansäure oxydirt; letztere wird alsdann bestimmt, indem man entweder überschüssige, gemessene Oxalsäure zugiebt und den Ueberschuss zurücktitrirt, oder indem man sie direct mit ca. $^1/_2$procentiger Wasserstoffsuperoxydlösung titrirt. Die Ausführung der Methode gestaltet sich z. B. bei Stahl und manganarmen Roheisensorten derart, dass man 5 g Substanz in 100 ccm Salpetersäure (von der Dichte 1.2) löst, die Lösung kurze Zeit kocht, nach dem Erkalten mit noch 100 ccm Salpetersäure versetzt, mit ca. 10 g Wismuthtetraoxyd einige Minuten digerirt, durch ein Asbestfilter vom überschüssigen Tetraoxyd trennt und dann wie an-

---

Gewicht starb nach Injection von 1 g Protalbumose; die Section zeigte Blutextravasate. Die von J. Ott und Ch. Collmar (*Medical news* 19. Februar 1887) angegebene Temperatursteigerung konnte Neumeister nicht constatiren).

[1]) Verfasser bestätigt die Abwesenheit von Trypsin im Urin von Mensch, Hund und Kaninchen (Leo, Hoffmann, Stadelmann, *diese Berichte* XXI, 195). Uebrigens wirkt der Salzgehalt des Urins, welcher die Trypsinverdauung von Fibrin aufhebt, nicht verhindernd auf die Verdauung der Albumosen. — Im Urin von Kaninchen fand Neumeister auch kein Pepsin.

gegeben titrirt. Die mitgetheilten Beleganalysen sind sehr befriedigend. Zur Darstellung des Wismuthtetraoxyds empfiehlt Verfasser eine Mischung von je 1 Th. Wismuthoxyd und Kaliumchlorat zu erhitzen, bis sie erglüht, darnach mit 2 Th. Aetznatron zusammenzuschmelzen und die erkaltete, dunkelbraune Schmelze mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction auszuwaschen; der licht, bräunliche Rückstand — eine Verbindung von Wismuthsäure und Natron — wird mit 5 procent. Salpetersäure verrührt, wobei Natron in Lösung geht und dunkelrothbraunes Wismuthhyperoxydhydrat unter Sauerstoffentwickelung sich absetzt. Letzteres wird mit schwach salpetersaurem, dann mit reinem Wasser gewaschen und getrocknet; es hat annähernd die Zusammensetzung $Bi_4O_8 . H_2O$. Gabriel.

Bestimmung des Tannins von Ch. Collin und L. Benoist (*Monit. scientif.* [4] II, 364—366). Das Verfahren ist darauf gestützt dass ein bestimmtes Gewicht Gelatine in Lösung eine unveränderliche Quantität Gerbsäure zur Fällung verlangt. Die Gerinnung der Gelatinelösung wird beschleunigt durch die Gegenwart eines Kalksalzes; war die Lösung gefärbt, so tritt Entfärbung ein mit der Fällung der letzten Antheile der Gelatine. Zur Ausführung der Methode bedarf man 1) einer wässerigen Tanninlösung, welche 5 g reines, im Vacuum getrocknetes Tannin im Liter enthält. Die Lösung wird mit 0.5 ccm einer $^1/_{10}$ normalen Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium versetzt. Dadurch wird die Tanninlösung vor jeder Veränderung durch Gährung geschützt. 2) Gelatinelösung. 5 g Gelatine werden in der Wärme in einem Liter Wasser gelöst und die Lösung mit einer genügenden Menge Eiweiss zum sieden erhitzt und geklärt; nach dem Erkalten versetzt man mit Quecksilberjodid wie oben und macht mit kaustischem Natron schwach alkalisch. 3) Lösung von Calciumacetat. Dieselbe enthält 50 g Calciumacetat im Liter; um die Bildung von Algen zu verhüten, setzt man gleichfalls einige Tropfen der Quecksilberjodidlösung hinzu. 4) Eine 1 procentige Lösung von Methylenblau. 5) Eine 4 procentige Lösung von Nicholsonblau BB. Das Methylenblau dient zur Bestimmung gefärbter Gerbstoffe, das Nicholsonblau zur Bestimmung gefärbter Gerbstoffe und Extracte. Die Hahnbürette soll die Abschätzung von $^1/_{100}$ ccm gestatten und die Ausflussöffnung so beschaffen sein, dass wenigstens 4 Tropfen $^1/_{10}$ ccm ausmachen. Die Bestimmung wird in einem 3 ccm weiten mit Stöpsel versehenen Fläschchen vorgenommen, welche bei 68 ccm eine Marke trägt. Man bringt in dieselbe 1 ccm der Gelatinelösung fügt dazu zwei Tropfen Methylenblau und 5 ccm der Lösung des essigsauren Calciums und füllt das Gläschen bis zur Marke mit Wasser von 75—80°. Aus der Bürette lässt man etwas von der Tanninlösung zutropfen, schüttelt nach jedesmaligem Zusatze und lässt absetzen. Die Fällung steigt

rasch zur Oberfläche, man fügt von neuem ein wenig von der Tanninlösung hinzu, schüttelt und fährt mit geringen Zusätzen fort bis die geklärte Flüssigkeit farblos geworden ist; dann ist alle Gelatine ausgefällt. Hat man auf diese Weise ermittelt, wie viel Tannin zur Entfärbung der Gelatinelösung erforderlich ist, so genügt zur Bestimmung einer unbekannten Tanninmenge ein in gleicher Weise angestellter Versuch mit der zu untersuchenden gerbstoffhaltigen Lösung. Das Verhältniss der zur Entfärbung der Gelatinelösung verwendeten Volumina Tanninlösung zeigt das Verhältniss der Gerbstoffgehalte an. Nach den Angaben der Verfasser werden die Resultate der Methode nicht beeinflusst durch verschiedene Concentration der Tanninlösungen noch durch die in den Extracten vorkommenden organischen Stoffe und Salze. Nur die Gallussäure kann das Resultat ungenau machen, wenn sie in sehr grossen Mengen vorhanden ist. In solchen Fällen kann durch Zusatz einer Tanninlösung von bekanntem Gehalte ein richtiges Verhältniss hergestellt werden. Schertel.

Zu Kjeldahl's Methode der Stickstoffbestimmung von Raphael Meldola und E. R. Moritz (*Journ. Soc. Chim. Ind.* VII, 63). Um stickstofffreie Schwefelsäure darzustellen, wird, in Voraussetzung, dass der Stickstoffgehalt der Säure durch geringe Mengen Ammoniumsulfat verursacht sei, vorgeschlagen, die Säure mit geringen Mengen Kaliumnitrit (0.05 g auf 10 cc Säure) etwa 2 Stunden lang zu erhitzen. Schertel.

Verfahren zur Erkennung eines beliebigen Zusatzes von Baumwollsamenöl zum Olivenöle von Ernest Millian (*Monit. scientif.* (4) II, 366—367). Die Fettsäuren des Baumwollsamenöles besitzen nach dem Verfasser reducirende Eigenschaften, die des Olivenöles nicht. Man verseift das zu prüfende Oel, scheidet aus der Lösung der Seife die Fettsäuren durch Schwefelsäure ab, und löst dieselben in einer Probirröhre durch Erwärmen mit 92° Alkohol. Die Lösung versetzt man mit neutralem Silbernitrat und erwärmt die Röhre im Wasserbade bis etwa ein Drittel des Volumens weggedampft ist. War Baumwollsamenöl vorhanden, so giebt sich dasselbe durch eine Ausscheidung von metallischem Silber zu erkennen. Schertel.

Verfahren zur Ermittelung des Sesamöles von Ernst Millian (*Monit. scientif.* (4) II, 367). Man erhitze das Oel auf 110°, verseife dasselbe und schüttle die Lösung der wieder frei gemachten Säuren mit Zucker haltender Salzsäure; eine Rosafärbung deutet die Gegenwart des Sesamöles an. Die Verseifung ist nothwendig, weil die Feuchtigkeit, welche dem Oele aus frischen Oliven anhaftet, bisweilen Ursache zu einer ähnlichen Rosafärbung bildet. Schertel.

Studien über die Analyse von Rohstoffen und Producten der Eisenindustrie von C. Meinecke (*Zeitschr. f. angewandte Chemie* 1888, Heft 8, 210—232, 252—261).

Ueber die volumetrische Bestimmung des Zinkoxyds von R. Benedikt und M. Cantor (*Zeitschr. f. angewandte Chemie* 1888, 236—237). Entgegen der Angabe Classen's finden die Verfasser, dass sich freies Zinkoxyd und Zinkcarbonat mit Methylorange als Indicator, Zinksalze unter Zusatz von Phenolphtaleïn scharf titriren lassen. Will.

Ueber die chemischen Vorgänge beim Ammoniaksodaprocess von H. Schreib (*Zeitschr. f. angewandte Chemie* 1888, X, 283—288). Die Arbeit liefert einen Beitrag zur Kenntniss des Einflusses, welchen die verschiedenen Concentrationen der ammoniakalischen Kochsalzlösungen auf die Ausfällung des Bicarbonats haben. Will.

Ueber den Nachweis von Quecksilber auf elektrolytischem Wege von C. H. Wolff (*Zeitschr. f. angewandte Chemie* 1888, X, 294). Verfasser beschreibt eine verbesserte Form seines für den Nachweis von Quecksilber auf elektrolytischem Wege construirten Apparates.

Die Verbindungen der Stärke mit alkalischen Erden von C. J. Lintner (*Zeitschr. f. angewandte Chemie* 1888, 8, 232). Die Resultate der Arbeit des Verfassers sind die folgenden. Zuckerkalklösungen fällen aus verdünnten Stärkelösungen alle Stärke als Stärkekalkverbindung. Dextrine werden nicht gefällt, 1 Thl. Stärke vermag verschiedene Kalkmengen zu binden und zwar um so grössere Mengen je mehr Kalk auf 1 Thl. Stärke vorhanden war. Als Maximum wurden auf 1 Thl. Stärke 0.3164 Thl. Kalk, als Minimum 0.0952 Thl. Kalk gefunden, welche Werthe auf Verbindungen $C_6H_{10}O_5CaO$ und $(C_6H_{10}O_5)_4CaO$ schliessen lassen. Barytwasser verhält sich der Stärke gegenüber wie Zuckerkalklösung. Als Maximum und als Minimum wurden Werthe gefunden, welche annähernd Verbindungen von der Formel $(C_6H_{10}O_5)_2BaO$ und $(C_6H_{10}O_5)_8BaO$ zukommen. Bei Gegenwart von wenig Alkohol geben auch die Dextrine mit Baryt Niederschläge. Strontianwasser und Zuckerstrontianlösungen fällen die Stärke nicht vollständig (wenn man nicht Alkohol anwendet). Zur quantitativen Bestimmung der Stärke lassen sich die alkoholischen Erden nicht mit genügender Sicherheit verwenden. Will.

Ueber einen Apparat zur schnellen colorimetrischen Bestimmung des Ammoniaks im Wasser von M. Müller (*Zeitschr. für angewandte Chem.* 1888, 8, 245). Es wird ein heller Gegenstand durch die mit Nesslers Reagenz gefärbte Flüssigkeit auf der einen Seite, und durch Gläser von gelber Farbe, deren Färbung einem bestimmten Ammoniakgehalt entspricht auf der anderen Seite betrachtet. Die Gläser werden gewechselt, bis das Gesichtsfeld gleich hell erscheint. Will.

Zur Bestimmung der Weinsäure von F. Gantter (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 26, 714—719). Die Goldenberg'sche Methode zur Bestimmung der Weinsäure in Rohmaterialien wird kritisch besprochen, modificirt und als hinreichend genau und zuverlässig für technische Untersuchungen bezeichnet. F. Mylius.

Kritik der directen Methoden zur Bestimmung der Weinsäure in Weinhefen und Weinsteinen etc. von Arthur Borntraeger (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 26, 699—714). Die Arbeit ist eine Fortsetzung der früher (*diese Berichte* XIX, 630 Ref.) citirten Mittheilung über denselben Gegenstand. F. Mylius.

Volum- und Kohlenstoffgehalt der bei der Auflösung von Eisen in Säuren entwickelten Gasarten von Helge Baeckstroem und Junnar Paykull (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* XXVI, 683—689). Nach der Beschreibung eines durch Abbildung veranschaulichten Apparates, welcher das Aufsammeln und Messen des aus dem Eisen durch Schwefelsäure oder Salzsäure in Freiheit gesetzten Gases gestattet, folgt eine Tabelle, in welcher die Mengen des aus verschiedenen Eisenarten gewonnenen Gases verzeichnet sind. Die für ein Gramm Eisen gefundenen Gasvolumina liegen zwischen 287.5 und 399.6 ccm bei einem Gehalt von 0.18 bis 3.8 pCt. Kohlenstoff im Gase. Die Bestimmungen bestätigen die von Berzelius gemachte Wahrnehmung, dass nicht aller im Eisen gebundene Kohlenstoff in dem entweichenden Gase enthalten ist; sie zeigen, dass derjenige Theil des Kohlenstoffs, welcher als Kohlenwasserstoff entweicht, dem Gehalt an gebundenem Kohlenstoff nicht proportional ist. Keine von den Verfassern entwendete Eisensorte hat weder ihren ganzen Gehalt an gebundenem Kohlenstoff, noch einen proportionalen Theil desselben als Gas abgegeben. Besondere Versuche ergaben, dass aus derselben Eisensorte durch Salzsäure grössere Mengen von Gas entwickelt werden als durch gleich starke Schwefelsäure, und dass das im ersteren Falle erhaltene Gas reicher an Kohlenstoff ist. Weitere Versuche sind angestellt worden, um Einblick in die verschiedenen Bindungsverhältnisse des Kohlenstoffs im ungehärteten und gehärteten Stahl zu erhalten. Es liegen bereits von anderer Seite Beobachtungen vor, welche darauf hinweisen, dass bei dem Process der Härtung der freie Kohlenstoff an das Eisen gebunden wird. Dies wird durch die von den Verfassern mitgetheilten Versuche bestätigt. Die Mengen von Gas, welche durch verdünnte Säure aus gehärtetem Stahl in Freiheit gesetzt werden, sind grösser und kohlenstoffreicher als die aus ungehärtetem Stahl erhaltenen; so entwickelte z. B. eine Stahlsorte von 1 pCt. Kohlenstoffgehalt im ungehärteten Zustande 356 ccm (mit 2.5 mg Kohlenstoff), im gehär-

teten 386.1 ccm (mit 8.8 mg Kohlenstoff). Es scheint den Verfassern, »als ob der sogenannte Härtungskohlenstoff fast vollständig in Gasform übergehe«. F. Mylius.

Ueber die Analyse des Neusilbers von Felix Oettel (*Zeitschr. anal. Chem.* 27, 15—18). Kupfer wird entweder als Sulfür oder elektrolytisch bestimmt; Nickel und Cobalt elektrolytisch, Zink als Sulfid durch Fällen in neutraler Lösung mit Schwefelwasserstoff, Blei als Sulfat, Zinn als Oxyd, Eisen als Oxyd, Mangan als Oxyduloxyd. F. Mylius.

Zur Bestimmung der Thonerde neben Eisenoxyd und Phosphorsäure von L. Blum (*Zeitschr. anal. Chem.* 27, 19—24). Es wird eine Reihe von Thatsachen angeführt, aus welchen hervorgeht, dass man beim Fällen von Thonerde, entgegen der gewöhnlichen Annahme, nicht nöthig hat, den Ueberschuss des Ammoniaks durch Kochen zu vertreiben. F. Mylius.

Nachweis des Natriumgehaltes der glasigen Phosphorsäure von Anton Bettendorff (*Zeitschr. anal. Chem.* 27, 24—26). Der glasigen Phosphorsäure des Handels wird häufig, der grösseren Härte wegen, ein Gehalt an Natron gegeben. Man erkennt denselben durch Behandlung mit rauchender Salzsäure, wobei das Natrium als Kochsalz abgeschieden wird; ein Theil desselben bedarf zur Lösung bei 12° 1348 Th. rauchender Salzsäure vom spec. Gew. 1.190. Da die Umsetzung vom Natriumpyrophosphat mit rauchender Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie vollständig ist, kann man dieselbe benutzen, die Phosphorsäure aus dem Natriumpyrophosphat zu isoliren und nach dem Glühen als glasige Phosphorsäure zu gewinnen. F. Mylius.

Ueber einen neuen Apparat zur directen Bestimmung der Kohlensäure von Oscar Ostersetzer (*Zeitschr. anal. Chem.* 27, 27—30). Der durch Zeichnung erläuterte Apparat besteht aus einem Entwickelungskolben, dessen doppelt durchbohrter Kautschuckstöpsel der Reihe nach mit einem Geissler'schen Schwefelsäurerohr (mit Walter'scher Sicherheitsröhre), einem Röhrchen zur Aufnahme von Kupfervitriolbimstein (für die Absorption der Salzsäuredämpfe), einem Liebig'schen Kaliapparat und einem Röhrchen mit Natronkalk versehen ist. Durch die zweite Durchbohrung des Kautschuckstöpsels geht ein rechtwinkelig gebogenes, in vertikaler Richtung verschiebbares Gasleitungsrohr, dessen unterer Theil an einem Haken das Eimerchen mit der Substanz trägt. Zu Beginn der Operation wird dasselbe in die verdünnte Salzsäure des Kolbens getaucht. Die sich entwickelnden Gase werden mit Hülfe eines Luftstromes durch den Apparat ge-

saugt. Die angeführten Beleganalysen, welche mit Substanzmengen von 0.2—0.3 g angestellt sind, sprechen für die Zweckmässigkeit der Anordnung. F. Mylius.

Bequeme Methode zur Entwickelung reinen (arsenfreien) Schwefelwasserstoffs von Clemens Winkler (*Zeitschr. anal. Chem.* 27, 26—27). Der Verfasser entwickelt den Schwefelwasserstoff in Kipp'schen Apparaten mit Hilfe von Salzsäure und Schwefelbaryum an Stelle von Schwefeleisen. Dasselbe wird durch Erhitzen eines Gemenges von 100 Th. Schwerspath, 25 Th. Steinkohle und 20 Th. Kochsalz bis zum Weissglühen erhalten.

Das Schwefelbaryum findet zu dem genannten Zweck seit dem Vorschlage von Mohr in der gerichtlichen Chemie häufig Anwendung. F. Mylius.

Zur Bestimmung des Arsens in Schwefelkiesen von H. Fresenius (*Zeitschr. anal. Chem.* 27, 34—35). Der Verfasser findet, dass beim Schmelzen des Schwefelkieses mit Natriumcarbonat und Salpeter und nachherigem Auskochen der Schmelze mit Wasser nicht alles Arsen in das alkalische Filtrat übergeht, vielmehr ein kleiner Theil im Rückstande bleibt. Die Schmelzmethode bietet daher gegenüber der directen Destillation einer durch Erhitzen im Chlorstrom oder durch Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium bewirkten Lösung mit Eisenchlorür keine Vortheile. F. Mylius.

Zur Anwendung von Asbest beim Filtriren, speciell bei Verdauungsversuchen von W. Fresenius (*Zeitschr. anal. Chem.* 27, 32—33). Betreffs der Klärung eiweisshaltiger Flüssigkeiten wird die Filtration durch Asbest nach vorangegangenem Schütteln damit empfohlen. F. Mylius.

Apparat zur Fettextraction von O. Foerster (*Zeitschr. anal. Chem.* 27, 30—31). Der Apparat schliesst sich in seiner Construction an die von Tollens, Medicus und Thorn angegebenen an. F. Mylius.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 6. Juni 1888.

Apparate. H. Frank Dale in Sutgrove, England. Neuerung an Mikrotomen. (D. P. 43381 vom 2. September 1887, Kl. 42.) Behufs einer leichteren Handhabung erfolgt die Hebung des Präparats bei solchen Mikrotomen, bei welchen dasselbe in einem Cylinder eingeschlossen ist und mittelst einer Schraube gehoben wird, durch Fussbetrieb; insbesondere wird diese Einrichtung für Gefriermikrotome beschrieben.

Metalle. Amos L. Keeport in Littlestown, Pensylvania. V. St. A. Verfahren zur Gewinnung von Edelmetallen aus und mittelst Zusetzens von zirconiumhaltigen Erzen. (D. P. 43231 vom 21. April 1887, Kl. 40.) Das Zirconium soll eine grosse Verwandtschaft zu den Edelmetallen, namentlich dem Golde, besitzen; den Gold, Platin und andere Edelmetalle enthaltenden Erzen werden daher zum Aufschliessen zirconhaltige Erze, falls dieselben nicht schon in jenen edlen Erzen vorhanden sind, zugesetzt. Hiernach werden die Erze mit einem das gesuchte Metall nicht angreifenden Lösungsmittel behandelt und die lösenden Nebenbestandtheile von dem Edelmetall, dem Zirconiumoxyd und den unlöslichen Bestandtheilen getrennt. Aus dem Rückstand scheidet man das Zirconiumoxyd durch Schlämmen, während das Edelmetall von den restirenden Nebenbestandtheilen nach bekannten Methoden geschieden wird.

Chr. Ecker & Co. in Pforzheim. Ofen zum Abrauchen des Quecksilbers bei der Feuervergoldung. (D. P. 43211 vom 1. Juni 1887, Kl. 48.) Die abzurauchenden Gegenstände befinden sich in einer rotirenden, gelochten Trommel, welche von einem Cylindermantel umgeben ist, aus welchem mittelst eines Abzugsrohrs die aus der Trommel entweichenden Quecksilberdämpfe nach einem Condensator geführt werden. Trommel und Cylindermantel liegen in einem Ofen über der Feuerung; die Trommel wird von Aussen gedreht.

O. Kotze in Hamburg. Löthlampe. (D. P. 43151 vom 21. August 1887, Kl. 49.) In einen mit Kühlflüssigkeit gefüllten Behälter ist das Spiritusgefäss eingehängt. Dasselbe trägt ein drehbares Doppeldochtrohr, in dessen äusseren Mantel ein Docht eingezogen ist, während das innere Rohr aus dem äussern weit hinausragt und in

eine Spitze ausmündet. Aus dieser entweichen die Spiritusdämpfe, sobald das Docht in dem äussern Rohr entzündet wird; dieselben werden an der Flamme eines drehbaren Dochtrohres eines aussen an der Lampe angebrachten besondern kleinen Spiritusbehälters zur Entzündung gebracht und bilden dann eine Stichflamme.

J. B. Thompson in London und W. White in Churchfields. Verfahren und Apparat zur Darstellung von Natrium und Kalium. (D. P. 43235 vom 26. Juli 1887, Kl. 75.) Zwei Theile trockenes Natriumcarbonat werden mit $1^1/_2$ Theilen Theer oder dergleichen (auch Glycose und Kohlenwasserstoffen) in gusseisernen Tiegeln oder Töpfen bei dunkler Rothgluth zusammengeschmolzen, worauf die durch Umstürzen der Tiegel entleerte und erkaltete Schmelze zerkleinert wird. Die zerkleinerte Schmelze wird sodann in einem flachen Eisenblechkasten mit Ausflusstülle, welcher in eine fest eingemauerte durch die Flammen einer seitlich angeordneten Feuerung umspülte, geneigt liegende Gasretorte eingeschoben wird, zur Reduction des Metalles auf helle Rothgluth erhitzt, welche fortwährend in der Retorte unterhalten bleibt. Das freiwerdende Natrium soll im flüssigen Zustande durch eine von den Feuergasen abgeschlossene Retortenöffnung in einem vor der Retorte im Ofen selbst angeordneten Sammelkasten abfliessen, in welchem Theile des Ofens durch Verdampfen von Paraffinöl eine nicht oxydirende Atmosphäre erzeugt und unterhalten wird. Das als Nebenproduct der Reaction auftretende Kohlenoxydgas entweicht durch ein Rohr aus dem Raume vor der Retorte; es wird angezündet und die Flamme zeigt mit ihrem Erlöschen das Ende der Reaction an. Die von der Feuerung abziehenden Gase dienen zur Herstellung der Schmelze. Bei Verarbeitung von Natron- oder Kalihydrat oder Kaliumcarbonat wird in gleicher Weise verfahren.

Alkalische Erden. E. Loevinsohn in Döbeln i./S. und M. Striegler in Spora bei Meuselwitz. Verfahren zur Gewinnung von Aetzstrontian aus den Strontianrückständen der Melasseentzuckerung. (D. P. 43344 vom 19. August 1887, Kl. 75.) Derjenige Strontianschlamm, welcher bei der gewöhnlichen Verarbeitung nach dem wiederholten Glühen und Auslaugen des Strontianscheideschlammes zurückbleibt und bisher ein werthloses Abfallproduct bildet, wird mit Salmiaklösung gekocht, wobei unter Abgabe von Ammoniak alle säurelöslichen Strontium- und Calciumverbindungen mit Ausnahme ganz geringer Mengen von Carbonaten in Lösung gehen. In die filtrirte Lösung wird Kohlensäure und das vorher beim Kochen des Schlammes mit Salmiak erhaltene Ammoniak eingeleitet, das unter Rückbildung von Salmiak ausfallende Gemisch von Strontium- und Calciumcarbonat wird geglüht und das entstandene Strontiumoxyd durch Auslaugen von dem weniglöslichen Calciumoxyd

getrennt. Um auch das im Saturationsschlamme enthaltene Strontiumsulfat mit in Lösung zu bringen, wird dasselbe zu Sulfid reducirt, indem der Schlamm vor der Behandlung mit Salmiak mit Kohle geglüht wird. Bei dem darauffolgenden Kochen mit Salmiak setzt sich der letztere mit dem Schwefelstrontium in Strontiumchlorid und Schwefelammonium um; aus dem letzteren treibt bei der späteren Behandlung die Kohlensäure Schwefelwasserstoff aus. Der beim Saturiren sich zurückbildende Salmiak dient zur Zersetzung neuer Mengen Schlamm, tritt also in den Process zurück, es bedarf also nur neuer Mengen Kohlensäure. Durch vergleichende quantitative Analysen wird in der Patentschrift der Beweis für den Erfolg des Verfahrens erbracht.

Emil Meyer in Berlin. Verfahren zur Erzeugung des Ammoniaks aus Melasse-Rückständen ohne dieselben zu verkohlen, unter gleichzeitiger Gewinnung von Oxalsäure und Alkalisalzen. (D. P. 43345 vom 22. August 1887, Kl. 75.) Die Melasse oder die eingedickten Entzuckerungslaugen und Melasseschlempen werden mit einem grossen Ueberschuss von rohen Aetzalkalien, welche aus calcinirten Salzen der Melasse mittelst Kalk gewonnen werden, in gusseisernen mit Hahn und Kühlvorrichtung versehenen Blasen bei etwa 180—220° C. der Destillation unterworfen. Eine Verkohlung der organischen Substanz findet hierbei nicht statt; vielmehr wird dieselbe ziemlich glatt unter Bildung von Ammoniak und Alkalioxalaten zersetzt. Die erkaltete grünlichgelbe Masse wird in Wasser gelöst und aus der Lösung entweder Natriumoxalat durch Krystallisation gewonnen oder die Oxalsäure als Kalksalz niedergeschlagen. Die Mutterlauge wird zum kleineren Theil auf Melasseasche, zum grösseren Theil auf Aetzlauge für die Wiederbenutzung im Betriebe verarbeitet. Beim Kaustiriren wird als an sich werthloses Abfallproduct verdünnte Entzuckerungslauge statt Wasser zum Auflösen und statt frischen gebrannten Kalkes das beim Abscheidungsverfahren abfallende Kalkhydrat benutzt.

Wasser. Gesellschaft für Linde's Eismaschinen in Wiesbaden. Verfahren und Einrichtungen zur Darstellung destillirten und luftfreien Wassers für Krystalleis-Erzeugung bei Compressions-Kältemaschinen. (D. P. 43426 vom 20. Juli 1887, Kl. 17.) Zur Verminderung des Kohlen- und Wasserverbrauches wird die zur Verdampfung des zu destillirenden Wassers aufgewendete Wärme in der Weise nutzbar gemacht, dass das zu destillirende Wasser in einem Kessel (I) verdampft und der hier erzeugte Dampf in dem Schlangenrohrsystem eines zweiten Kessels (II) durch das diese Röhren umgebende, aus dem Kessel I entnommene Wasser von niedrigerer Temperatur condensirt wird, wobei die durch

die Condensation frei werdende latente Wärme das die Röhrenanordnung dieses zweiten Kessels umgebende Wasser zur Verdampfung bringt und auf diese Weise den Dampf für die Betriebsmaschine liefert, während das in jenem Rohrsystem condensirte (destillirte) Wasser vor seiner Verwendung noch zum Vorwärmen des Speisewassers oder des zu destillirenden Wassers dient. Das destillirte Wasser wird sodann in einem zur Erzielung eines Luftabschlusses mit einer Membran überspannten Gefässe gesammelt und von hier den Gefrierzellen zugeführt.

H. Polaczeck in Kiew, Russland. Verfahren und Apparate zum Filtriren von Flüssigkeiten und zum Reinigen der Filter durch Centrifugalkraft. (D. P. 42857 vom 10. August 1887, Kl. 85.) Die Flüssigkeiten werden durch still stehende Filterkörper von aussen nach innen filtrirt, worauf die auf der Aussenseite der Filterkörper abgelagerten Stoffe durch Centrifugalkraft eventuell unter Einleitung von Druckwasser oder Dampf während des Centrifugirens entfernt werden. Zu dem Ende sind die Filterelemente in einer Filterkammer auf einer hohlen Welle angeordnet, mit deren Innern sie in Verbindung stehen. Welle nebst Filterelemente erhalten ihren Antrieb von einer Riemenscheibe ausserhalb der Filterkammer.

Gährungsgewerbe. J. Scheibner in Berlin. Combinirter Maischbrenn- und Spiritusrectificirapparat. (D. P. 42907 vom 11. August 1887, Kl. 6.) Maisch- und Luttercolonne, welche neben einander angeordnet sind, aber auch wie sonst üblich, über einander angeordnet sein können, sind mit einer daneben stehenden Spritblase durch ein Uebersteigrohr für den Alkoholdampf und ein Rücklaufrohr für das Phlegma verbunden. Hierdurch wird die Maisch- und Luttercolonne, welche besonders zum Abtreiben der Maische dient, auch zum Rectificiren des gewonnenen Rohspiritus geeignet gemacht, um eine besondere Rectificircolonne zu ersparen. Es ist zu dem Ende nur nöthig, vor der Rectification die Maisch- und Luttercolonne mit Wasser zu durchspülen, die Abflussrohre für Schlempe und Lutter abzusperren und darauf beide Colonnen bis zur Höhe des Ansatzes der Phlegmenrücklaufrohre mit Wasser zu füllen und dadurch ihren unteren Theil ausser Betrieb zu setzen. Die Rücklaufrohre für das Phlegma beider Colonnen besitzen natürlich das zum Rücklauf derselben erforderliche Gefälle.

K. T. Petrovitsch in Ückendorff bei Gelsenkirchen. Verstellbare Spundbüchse für Gährbottiche. (D. P. 43179 vom 18. October 1887, Kl. 64.) Um in der Seitenwand von Gährbottichen das Herstellen einer Spundöffnung zu vermeiden, wird in die Bodenöffnung eine aussen mit Scala versehene, auf verschiedene Höhen

auf- und niederzuschraubende Spundbüchse eingeschraubt, mittelst welcher zuerst das Bier und dann die Hefe für sich gesondert abgelassen werden können.

Nahrungsmittel. W. Grasshoff in Wriezen a. O. Neuerung an den unter No. 37660 patentirten Formen zur Herstellung von Gegenständen aus plastischer Masse. (D. P. 43342 vom 13. August 1887. Zusatz zum Patent 37660 vom 21. Januar 1886, Kl. 53.) An Stelle der durch das Hauptpatent geschützten Formen mit rechtwinklig zur Grundfläche stehenden Blechmänteln sind Formen mit gegossenen Metallmänteln angeordnet, welche sich nach innen conisch erweitern, zum Zweck, das Festhalten der Eingussmasse zu sichern.

Seifen- und Fettindustrie. C. Polony in Wien. Verfahren zur Herstellung von Natronseife bei Verseifung der Fette mittelst Ammoniaks. (D. P. 43340 vom 22. Juli 1887, Kl. 23.) 34 Theile Fett oder Oel werden mit 31 Theilen Ammoniak vom spec. Gew. 0,96—0,875 unter einem Drucke von 2—5 Atmosphären mehrere Stunden lang auf 50—100° C. erhitzt, worauf die gebildete Ammoniakseife durch vorsichtiges und allmähliches Zusetzen von Kochsalz (auf 100 kg Ammoniakseife 15—25 kg Chlornatrium) in Natronseife umgesetzt wird; unter Umrühren wird auf Kern gekocht, wozu 3 Stunden genügen. Der Zusatz des Kochsalzes muss sehr vorsichtig geschehen, um ein plötzliches stückweises Ausscheiden der sich bildenden Natronseife zu verhindern. Aus der das Ammoniak als Salmiak enthaltenden Mutterlauge wird durch Destillation mit Kalk das Ammoniak zurückgewonnen.

Kleb- und Appreturstoffe. The British Xylonite Company, Limited in London. Farbig gestreifter Stoff für Hemden-Einsätze, Kragen, Manschetten, Hüte, Mützen u. dergl. aus Xylonit, Celluloïd oder Pyroxylin. (D. P. 43002 vom 3. Juni 1887, Kl. 39.) Um die Muster auf den genannten Stoffen und Artikeln durch Abnutzung unzerstörbar zu machen, werden dieselben durch Uebereinanderschichten entsprechend gefärbter Blätter aus Xylonit, Celluloïd oder Pyroxylin, welche durch Druck zu einem massiven Klotz oder Block vereinigt und aus denen rechtwinklig zu den Lagen Blätter geschnitten werden, hergestellt.

Papier. A. Siebel in Firma A. Siebel in Düsseldorf. Verfahren zur Herstellung von Metall-, Dach- und Wandpappe (Universalpappe). (D. P. 43349 vom 20. September 1887, Kl. 55.) Einzelne Lagen Papier, Gewebe oder Filz werden mit Theer, Asphalt, Lack, oxydirten Oelen oder mit einen dieser Stoffe enthaltenden Mischungen getränkt, unter Druck auf einander gewickelt,

hierbei mit einer Zwischenlage aus Drahtgeflecht oder Drahtgewebe versehen und nach Bedarf mit Haar- oder Faserstofftheilchen oder mit gepulverten Mineralien bestreut. Die erhaltene Pappe wird schliesslich an der Oberfläche mit Metall überzogen.

J. Brandt und G. W. v. Nawrocki in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Gold- und Silberpapier. (D. P. 43351 vom 25. September 1887, Kl. 55.) Auf einer glatten, isolirten Metallplatte wird zunächst eine äusserst dünne Metallschicht chemisch oder galvanisch niedergeschlagen und das Metallhäutchen mit der Unterlagsplatte getrocknet; auf die freie Fläche des Metallhäutchens wird sodann ein Bindemittel und darauf angefeuchtetes Papier gelegt oder Papierbrei aufgetragen und durch Walzen oder Druck so innig mit den Metallhäutchen vereinigt, dass das gebildete Metallpapier von der Unterlage, ohne zu zerreissen, abgehoben werden kann. An Stelle eines Metallhäutchens können auch deren zwei oder mehrere über einander liegende von verschiedenem Metall auf der Unterlagsplatte erzeugt werden, bevor die Vereinigung mit dem Papier stattfindet. Anstatt das Bindemittel erst auf das Metallhäutchen aufzutragen und dann das Papier darüber zu legen, kann mit Bindemittel versehenes Papier oder dergl. direct auf das trockene Metallhäutchen aufgebracht werden.

Photographie. L. Backelandt in Gent, Belgien. Photographische Trockenplatten, welche durch Eintauchen in Wasser entwickelt werden. (D. P. 43521 vom 18. October 1887, Kl. 57.) Die Rückseite der bekannten Trockenplatten werden überzogen mit einer Mischung eines Entwicklers mit einem Klebmittel, (z. B. Pyrogallol, Hydrochinon, Zuckerkalk mit Gummi, Dextrin, Collodium, Algin). Es sollen auf diese Weise die Entwickler vor dem Verderben infolge von Oxydation geschützt werden.

Sprengstoffe. C. Roth in Charlottenburg. Sicherheitszünder für Zündschnuren zur Verhütung von Schlagwetter-Explosionen. (D. P. 43117 vom 6. Juli 1887, Kl. 78.) Die Stichflamme der am Ende der Zündschnur angebrachten und durch einen Stecher entzündeten Zündpille wird durch eine Hülse mit Verengungen, welche mit einem grobkörnigem, krystallwasserhaltigem Salz ausgefüllt sind, oder deren Wandung wie die Hülle einer Sicherheitslampe aus feinem Drahtnetz besteht, zum Erlöschen gebracht.

Berichtigungen für die Referate.

Jahrg. XXI, No. 9, Ref., S. 399, Z. 16 v. o. lies: »$CH_3(CH_2)_{13}$« anstatt »$CH.(CH_2)_{13}$«.

» » » 9, » » 400, » 12 v. o. ist einzufügen: *Journ. prakt. Chem.* 87, 342—345.

» » » 9, » » 400, » 18 v. o. lies: »blutrothen« anstatt »blattrothen«.

» » » 9, » » 401, » 6 v. o. lies: »Gentiser« anstatt »Geniesser«.

» » » 9, » » 412, » 5 v. o. lies: »deutsche« anstatt »deutliche«.

» » » 9, » » 412, » 9 v. o. lies: »$^1/_{10}$ *N*-Schwefelsäure« anstatt »$^1/_{10}$ Stickstoff-Schwefelsäure«.

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

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

EINUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSTRASSE 11

1888.

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

EINUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

JANUAR—JUNI.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN

NW. KARLSTRASSE 11

1888.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Wechselbeziehungen zwischen dem Drehungsvermögen organischer Verbindungen und der Zusammensetzung derselben. Moleculares Drehungsvermögen des Anilids und Toluids der Dextrose, des Salicins und des Helicins von B. Sorokin (*Journ. f. prakt. Chem.*, N. F. **37**, 320). Die Arbeit beschäftigt sich mit dem optischen Drehungsvermögen genetisch verwandter Stoffe. Nach einleitenden historischen Bemerkungen wird gezeigt, dass das Anilid und das Toluid der Dextrose, wie auch Salicin und Helicin, in verdünnten wässrig-alkoholischen Lösungen nahe gleiches moleculares Drehungsvermögen besitzen. Horstmann.

Ueber neue Apparate für elektrochemische Untersuchungen von N. von Klobukow (*Journ. f. prakt. Chem.*. N. F. **37**, 275). Ein Stempelrheostat und ein Elektrodenbehälter, beide mit Quecksilbercontacten, für den Gebrauch bei elektrochemischen Arbeiten bestimmt, werden beschrieben und durch Zeichnungen erläutert. Horstmann.

Ueber die Dampfdrucke ätherischer Lösungen von F. M. Raoult (*Zeitschr. f. physik. Chem.* II, 353). Verfasser beschreibt genau das Verfahren, nach welchem er die Dampfspannung ätherischer Lösungen bestimmt hat, und theilt die Resultate mit, aus welchen er schliesst, dass die relative Verminderung der Dampfspannung proportional der Anzahl Moleküle des gelösten Stoffes in 100 Molekülen der Lösung ist, unabhängig von der Temperatur und namentlich unabhängig von der Natur des gelöstes Stoffes. Daraus ergiebt sich die Möglichkeit, aus der Dampfspannung der Lösungen das Molecular-gewicht der gelösten Stoffe zu bestimmen, gleichwie aus der Erniedrigung des Gefrierpunktes. Horstmann.

Weiteres zur Theorie der Flüssigkeiten von G. P. Grimaldi (*Zeitschr. f. physik. Chem.* II, 374). Betrifft das Ausdehnungsgesetz der Flüssigkeiten. (Vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 134, 764 und XXI, Ref. 128). Horstmann.

Neue Methode, Legirungen zu bilden von W. Hallock (*Zeitschr. f. physik. Chem.* II, 378). Wenn die Bestandtheile einer Legirung zusammengebracht und längere Zeit auf einer Temperatur erhalten werden, die unter dem Schmelzpunkt des leichtflüssigsten Bestandtheils, jedoch über dem Schmelzpunkt der Legirung liegt, so bildet sich allmählich die Legirung, auch ohne Druck (vergl. Spring, *diese Berichte* XV, 595). Horstmann.

Ueber die Bildung und Zersetzung der Ester. III. Verbindungen von Amylen (Trimethyläthylen) mit Säuren als Fälle des chemischen Gleichgewichtes von D. Konowalow (*Zeitschr. f. physik. Chem.* II, 380). Das tertiäre Amylen verbindet sich mit allen untersuchten Säuren zu Estern. Die Geschwindigkeit der Verbindung und die Grenze, bis zu welcher sie geht, wachsen mit der Stärke der betreffenden Säure. In einer Mischung von 100 Molekülen Trichloressigsäure mit 113 Molekülen Amylen waren nach 24 Stunden bei 18° 89 pCt der Säure in Ester verwandelt, in einer Mischung mit Essigsäure dagegen nach 3 Monaten nur 1.4 pCt. — Ein Ueberschuss von Säure beschleunigt die Reaction sehr bedeutend, ein Ueberschuss von Amylen dagegen verzögert dieselbe. — Der beschleunigende Einfluss der Säure zeigt sich merkwürdiger Weise auch bei der Zersetzung des Esters. Von einer Probe Dichloressigsäureester, die möglichst von Säure befreit war, zersetzten sich bei 99° in einer Stunde nur etwa 0.4 pCt., obgleich die Grenze der Zersetzung erst bei ca. 49 pCt. erreicht gewesen wäre. Nach Zusatz von 3.4 pCt. freier Dichloressigsäure waren aber nach einer Stunde bei gleicher Temperatur 47.1 pCt. zersetzt. In Folge dieses eigenthümlichen Einflusses der überschüssigen Säure auf die Geschwindigkeit der Reaction kommt während des Verlaufes derselben das einfache Gesetz der Massenwirkung nicht zur Geltung. Wenn aber das Gleichgewicht erreicht ist, so stehen die Mengen des Esters und der Zersetzungsproducte annähernd in dem Verhältnisse, welches jenes Gesetz erwarten lässt. Horstmann.

Untersuchungen über die Diffusion wässriger Lösungen von J. D. R. Scheffer (*Zeitschr. f. physik. Chem.* II, 390). Die Versuche des Verfassers sind nach einer modificirten Graham'schen Methode ausgeführt, die näher beschrieben und durch eine Zeichnung des Apparates erläutert wird. Die Resultate deuten auf ziemlich verwickelte Verhältnisse hin. Der Diffusionscoëfficient ändert sich bei allen untersuchten Substanzen mit der Concentration, namentlich in concentrirteren Lösungen, und zwar wird derselbe bald grösser, bald kleiner mit wachsender Verdünnung. Bei Salzsäure beobachtet man das merkwürdige Verhalten, dass die Diffusion aus concentrirter Lösung in reines Wasser langsamer stattfindet als in eine verdünnte Lösung. — Die beobachteten Erscheinungen müssen nach der Ansicht des Ver-

fassers durch Aenderungen in dem Molecularzustande der gelösten Substanzen während der Verdünnung erklärt werden. Einfache Beziehungen des Diffusionscoëfficienten zu andern Eigenschaften können nur in verdünnter Lösung erwartet werden, wo jene Veränderungen beendigt sind. Horstmann.

Ueber die Dampfspannung verdünnter Lösungen flüchtiger Stoffe von M. Planck (*Zeitschr. f. physik. Chem.* II, 404). Das einfache Gesetz der Spannkraftverminderung erleidet eine Modification, wenn die gelösten Stoffe selbst eine Dampfspannung haben, die nicht vernachlässigt werden kann. In der vorliegenden Mittheilung wird die Form des Gesetzes untersucht, welche sich unter diesen Umständen aus dem Entropieprincip ableiten lässt. Horstmann.

Osmotische Versuche mit lebenden Membranen von H. de Vries (*Zeitschr. f. physik. Chem.* II, 414). Der Verfasser beschreibt ausführlich, wie nach seiner Methode vermittelst lebender Pflanzenzellen die osmotischen Eigenschaften verdünnter Lösungen verglichen werden können. Er stellt alsdann seine Resultate zusammen und zeigt, dass die theoretischen Beziehungen zu dem Gefrierpunkt, zur Dampfspannung und zu dem elektrischen Leitungsvermögen der betreffenden Lösungen befriedigend bestätigt werden. Horstmann.

Wirkung von Chlor auf die elektromotorische Kraft einer Volta'schen Kette von G. Gore (*Chem. News* 57, 184). Die elektromotorische Kraft einer Kette von unamalgamirtem Magnesium und Platin in Wasser wächst plötzlich bedeutend, wenn eine kleine Menge Chlor hinzugefügt wird. Um diese Wirkung hervorzubringen, ist es ausreichend, wenn das Chlor sich zum Wasser wie 1 zu 17 Million verhält; diese Lösung ist 7000 mal schwächer als eine solche, welche mit Silbernitrat eine sichtbare Trübung giebt (wenn Chlor als Chlorwasserstoff vorhanden ist). F. Mylius.

Ueber Phosphorwolframsäuren und Arsenwolframsäuren (III) von Fr. Kehrmann (*Ann.* 245, 45—57). Vorliegende Abhandlung schliesst sich an die in *diesen Berichten* XX, 1805 erschienene Untersuchung desselben Verfassers an. Das α-Anhydrophosphorluteowolframsaure Kalium, $K_3PW_8O_{28}$, krystallisirt mit 8 (nicht 20) Molekülen Wasser im asymmetrischen System (vergl. Messungen im Original) und ist isomorph mit dem Ammoniumsalz $(NH_4)_3PW_8O_{28} + 8H_2O$. — Wenn Natriumwolframat nach der bei der α-Phosphorwolframsäure benutzten Methode (loc. cit.) mit überschüssiger Arsensäurelösung gekocht wird, so erhält man 2 Arsenwolframsäuren. Die eine derselben wird, da sie der oben erwähnten α-Phosphorwolframsäure vollkommen analog ist, als α-Anhydroarsenwolframsäure bezeichnet: sie hat nämlich die Formel $AsH_3W_8O_{28} + 16H_2O$

bildet sechseitige trikline gelbe Tafeln, liefert ein asymmetrisches Salz $K_3AsW_8O_{28} + 8H_2O$ (isomorph mit dem K- und NH_4-Salz der Phosphorverbindung) und giebt ein unlösliches weisses Silbersalz $Ag_5AsW_8O_{29}$. Letzteres Salz ist wahrscheinlich identisch mit dem von Gibbs beschriebenen Salz $16WO_3 . As_2O_5 . 6Ag_2O + 11H_2O$. — Bei der Wiederholung der Versuche von Fremery (*diese Berichte* XVII, 296 und Dissertation, Freiburg 1884) hat sich gezeigt, dass die von ihm beschriebene Arsenwolframsäure aus einem Gemisch zweier Säuren besteht, von welchen die in grösserer Menge vorhandene identisch ist mit der eben erwähnten α-Anhydroarsenwolframsäure.

Gabriel.

Einiges über Salpetrigsäureanhydrid, Salpetersalpetrigsäureanhydrid und Nitrosylchlorid von A. Geuther (*Ann.* **245**, 96—99). Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3, existirt als chemische Verbindung nur im flüssigen Zustande; ihr Dampf besteht dagegen aus einem Gemenge von N_2O_4 und N_2O_2. Die flüssige Verbindung zeigt folgende Dichten:

bei -8^0 1.4640	bei -1^0 1.4510	bei $+1^0$ 1.4485
» -4^0 1.4555	» 0^0 1.4490	» $+2^0$ 1.4470

und beginnt bei $+3.5^0$ zu sieden. — Salpetrigsalpetersäureanhydrid (Untersalpetersäure) siedet bei 26^0 und hat folgende Dichten:

-5^0 : 1.5035	-1^0 : 1.5000	$+10^0$: 1.4770
-4^0 : 1.5030	0^0 : 1.4935	$+15^0$: 1.4740
-2^0 : 1.5020	$+5^0$: 1.4880	

Nitrosylchlorid. Das angebliche Nitrylchlorid, NO_2Cl, entsteht nicht, wenn man Phosphorpentachlorid mit Monhydroxylsalpetersäure oder Nitraten zusammenbringt; ebenso wenig lässt es sich aus Untersalpetersäure und Phosphorpentachlorid bereiten; man erhält vielmehr in allen diesen Fällen Nitrosylchlorid NOCl. Letzteres zeigt folgende Dichten:

1.4330 bei -18^0	1.4250 bei -15^0	1.4165 bei -12^0

Gabriel.

Schwefligsaures Platosammoniumoxydnatron nach Versuchen von W. Haberland und G. Hanekop [mitgetheilt von R. Kraut]; (*Ann.* **245**, 235—238). Zur Darstellung des genannten Salzes sättigt man eine ca. 10procentige Chlorplatinwasserstoffsäurelösung mit Schwefligsäure, neutralisirt, wenn die Lösung hellgelb geworden, mit Soda, wäscht die weisse Fällung von schwefligsaurem Platinoxydnatron 3—4 Mal mit Wasser, löst sie in nicht zuviel warmer Salzsäure und fügt 20procentiges Ammoniakwasser bis zur Wiederauflösung des anfangs entstandenen Niederschlags hinzu. Aus der

filtrirten Lösung krystallisirt das gewünschte Salz ($2NH_3 . Pt . 2SO_2$) $O_2 . Na_2$, $5\frac{1}{2} H_2O$ in glasglänzenden, farblosen, rhombischen Krystallen, welche bei 100° Krystallwasser, daneben jedoch schon Ammoniak und Schwefligsäure verlieren. Als Nebenproduct wurden bisweilen seidenglänzende Nadeln von $[2NH_3 . Pt . 2SO_2] . O_2 . Na_2$, $4 H_2O$ erhalten. Gabriel.

Oxalsaures Nickeloxydul-Ammoniak von K. Kraut (*Ann.* 245, 239—240). Die grünen, krystallinischen Krusten, welche sich aus einer ammoniakalischen Lösung von Nickeloxalat allmählich ausscheiden, zeigen unmittelbar nach dem Abpressen die Zusammensetzung $2NH_3 . NiO . C_2O_3 . 5H_2O$. Dieses Salz verliert an der Luft ca. 1 pCt. NH_3 und 3 Mol. Wasser, über Schwefelsäure ca. $4\frac{1}{2}$ Mol. Wasser und hält im Luftstrom bei 100° leicht einen kleinen Wasserrest zurück. Die Analyse eines verwitterten Salzes ergab die Formel $2NH_3 . NiO . C_2O_3 . 2H_2O$; es entweicht also weniger Ammoniak, als man nach der von Winkelblech aufgestellten Formel $NH_3 . NiO . C_2O_3$, $3H_2O$ (*Ann.* 13, 278) erwarten konnte. Gabriel.

Ueber die sauren Phosphite der Alkalimetalle von L. Amat (*Compt. rend.* 106, 1351—1354). Natriumphosphit, $HPO_2 . NaHO + 2\frac{1}{2} H_2O$, wird in Krystallen erhalten, wenn man unter Zuhilfenahme von Methylorange Natron resp. Soda mit Phosphorigsäure (oder unzweckmässiger Soda mit Phosphortrichlorid) absättigt, die Lösung einengt (ev. vom Chlornatrium abfiltrirt) und erkalten lässt. Das Salz schmilzt bei 42°, löst sich zu 0.56 resp. 0.66 resp. 1.93 Theilen in 1 Th. Wasser von 0° resp. 10° resp. 42° und giebt bei längerem Erhitzen auf 100° sowie in trockener Luft seine 5 Mol. Wasser ab. — Kaliumphosphit, $HPO_2 . KOH$, lässt sich in ähnlicher Weise wie das Natriumsalz darstellen; es löst sich zu ca. 1.72 Theilen in 1 Th Wasser von 20°. (Vgl. die analoge Darstellung des Ammoniumsalzes in *diesen Berichten* XX, Ref. 774.) Gabriel.

Ueber die Eigenschaften des disulfoüberschwefelsauren Natriums von A. Villiers (*Compt. rend.* 106, 1354—1356). Das genannte Natriumsalz (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 343) krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in orthorhombischen, wasserfreien Krystallen, während es in der Kälte mit 2 Aeq. Wasser krystallisirt. Es schmilzt bei ca. 125°, zerfällt gegen 140° nach der Gleichung $Na_2S_4O_8 = Na_2SO_4, 2SO_2 + S$, giebt mit Metallsalzen keine Fällung (nur Quecksilberchlorid ruft eine Schwefelabscheidung hervor) und scheint auf Zusatz von Mineralsäuren die freie Disulfoüberschwefelsäure zu liefern, da weder Gas entwickelt noch Schwefel abgeschieden wird. Gabriel.

Ueber die Krystallform des Natriumtrithionats von A. Villiers (*Compt. rend.* 106, 1356). Das Salz $Na_2S_3O_6 + 3H_2O$ krystallisirt orthorhombisch. Gabriel.

Neues Kupferextractionsverfahren für Kupferkiese von Josef Perino (*Berg- und Hüttenm. Zeitg.* 47, 177—179). Das patentrechtlich geschützte Verfahren besteht in der Anwendung von salpetersaurem Eisen. Dasselbe wird mit dem kupferhaltigen Schwefelkies innig gemischt und in kleineren Retorten auf 40—100° erwärmt. Dabei tritt eine Oxydation des Schwefelkupfers ein, während das Schwefeleisen bei niedriger Temperatur nicht angegriffen wird: $Fe_2(NO_3)_6 + 2CuS = 2CuSO_4 + Fe_2O_3 + 5NO + NO_2$. Das Kupfersulfat wird der Masse durch Wasser entzogen und nach dem Cementationsverfahren verwerthet. Im Grossbetriebe würden die entweichenden Stickoxydgase zur Herstellung von Calcium- resp. Strontiumnitrat aus dem entsprechenden Carbonat Verwendung finden; das erzeugte Nitrat wird mit Eisenvitriol umgesetzt; es entsteht Eisenoxydulnitrat, welches durch die nitrosen Dämpfe in Oxydsalz übergeführt wird. Die Vortheile des Verfahrens sind folgende: 1) grösste Einfachheit der Anlage; 2) Wegfall der sehr zeitraubenden Röstung; 3) Umgehung einer Entwickelung der so lästigen schwefligsauren Dämpfe; 4) geringe Zeitdauer des Processes und dadurch bedeutend erhöhte Productionsfähigkeit; 5) minimaler Brennstoffverbrauch; 6) Verringerung der Arbeitskräfte; 7) Einfachheit des ganzen Betriebes; 8) beträchtliche Erniedrigung der Gestehungskosten des Kupfermetalles. F. Mylius.

Die Absorptionsverbindungen und das Absorptionsvermögen der Ackererde von J. M. van Bemmelen (*die landwirthsch. Versuchsstat.* 35, 69—136). Die Ausführung der vorliegenden Untersuchung geschah im Anschluss an frühere Arbeiten (vergl. *diese Berichte* XI, 2228). Der Verfasser bespricht in sehr ausführlicher und klarer Weise Alles, was bisher über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand bekannt geworden ist, soweit es sich um Absorption aus wässrigen Lösungen handelt. Die eigenen Versuche sind auf viele colloidale einheitliche Verbindungen ausgedehnt worden; von den Absorptionserscheinungen, welche dieselben zeigen, handelt der erste Abschnitt; derselbe enthält Paragraphen über 1. die Eigenschaften der Colloïde; 2. die Absorptionsverbindungen der Hydrogels von SiO_2, SnO_2, MnO_2 und anderen Colloïden (»Der Gel« bedeutet nach dem Vorgange von Graham Gallerte; Hydrogel also eine wässrige Gallerte); 3. die chemische Zersetzung von Salzen durch Colloïde; 4. die Umbildung der Hydrogels in chemische Hydrate, sowie der Absorptionsverbindungen in gewöhnliche chemische Verbindungen; 5. die Substitutionen bei Absorptionsverbindungen; 6. theoretische

Betrachtungen über die Bildungsgesetze der Absorptionsverbindungen der Colloïde. Der zweite Abschnitt ist »der Anwendung der vorigen Sätze auf die Absorptionserscheinungen in der Ackererde« gewidmet. Seine Paragraphen sind: 1. Bestandtheile der Ackererde; 2. die Zusammensetzung der amorphen Verwitterungs-Silicate in der Ackererde; 3. die Absorptionserscheinungen durch die verschiedenen Bestandtheile einer Ackererde hervorgebracht. Der Verfasser ist früher (l. c.) für die Ansicht eingetreten, dass die Absorption von Basen, Säuren und Salzen aus wässrigen Lösungen durch colloïdale Substanzen auf der Bildung chemischer Verbindungen beruht. Der jetzige Standpunkt des Verfassers und zugleich die Ergebnisse seiner Untersuchung können nicht besser als durch seine eigenen Worte wiedergegeben werden: »Die Absorptionsverbindungen bilden sich aus den Componenten nach inconstanten Molekülverhältnissen. Sie müssen von den chemischen Verbindungen getrennt werden, sie können oft in diese letzteren umgebildet werden. Die colloïdalen Substanzen bilden solche Absorptionsverbindungen mit Wasser oder anderen Flüssigkeiten; mit Basen, Säuren, Salzen, wenn sie mit deren Lösungen zusammen sind. Das Absorptionsvermögen eines Colloïds ist von seinem molecularen Aggregationszustande abhängig und auch für verschiedene absorbirbare Substanzen ein verschiedenes. Die Absorptionskraft nimmt ab, je nach dem der Colloïd schon mehr Substanz absorbirt hält. Das Verhältniss zwischen der Concentration des Colloïds und der Concentration der Lösung im Gleichgewichtszustande ist eine complicirte (noch unbekannte) Function dieser Concentrationen und der Temperatur. Die absorbirten Substanzen können mit anderen Substanzen in Lösung ausgewechselt werden (Substitution); Basen werden dabei äquivalentweise gegen Basen aus Salzlösungen ausgewechselt. Colloïde können oft durch ihr Absorptionsvermögen chemische Zersetzungen von Salzen verursachen. — Die Ackererde enthält Colloïde: colloïdale Silicate, Eisenoxyd, Kieselsäure, Humussubstanzen, welche alle die obengenannten Wirkungen hervorbringen können. Die Absorptionserscheinungen, die bei der Behandlung von Ackererde mit Lösungen erhalten werden, sind hauptsächlich den colloidalen Silicaten zuzuschreiben; ihr Absorptionsvermögen für vollständige Salze ist ein geringes«.

F. Mylius.

Organische Chemie.

Ueber das Hydrat des Chlormethyls von de Forcrand und Villard (*Compt. rend.* 106, 1357—1359). Das genannte Hydrat zeigt folgende Spannungen:

0 ° — 449 mm	6.5° — 73 mm	14.5° 1083 mm	19.5° 2382 mm
0.5° — 426 »	8 ° + 65 »	14.9° 1208 »	20.1° 2750 »
0.9° — 411 »	10.5° + 338 »	15.5° 1368 »	20.4° 2927 »
2.4° — 344 »	12.5° + 648 »	16.2° 1513 »	21° 2996 »
4.8° — 203 »	14.35° + 1065 »	17.5° 1920 »	22° 3134 »

Gabriel.

Ueber die Producte der Einwirkung von rothem Quecksilberoxyd und Barytwasser auf Glucose von Alexander Herzfeld (*Ann.* 245, 27—35). Während Lävulose durch rothes Quecksilberoxyd und Barytwasser ziemlich glatt zu Trioxybuttersäure und Glycolsäure oxydirt wird (Börnstein und Herzfeld, *diese Berichte* XVIII, 3353), erhält man aus Glucose durch die nämlichen Agentien vorwiegend Gluconsäure, ohne dass andere höheratomige Säuren wie z. B. Trioxybuttersäure oder Glycerinsäure in nachweisbarer Menge auftreten. Gabriel.

Ueber krystallisirte Zuckersäure (Zuckerlactonsäure) von O. Sohst und B. Tollens (*Ann.* 245, 1—27). Um Zuckersäure in krystallisirter Form zu erhalten, rührt man 100 g Stärke mit 100 g Wasser zu einem Brei an, trägt ihn in 500 ccm Salpetersäure von der Dichte 1.15 und erhitzt auf dem Wasserbade. Wenn nitröse Gase in erheblichen Mengen aufzutreten beginnen, mässigt man die Wärme und dampft bei ca. 60 — 70° ein, bis der Syrup erhebliche Färbung annimmt. Er wird nun mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, in der Wärme mit Pottasche neutralisirt, mit concentrirter Essigsäure übersättigt, worauf sich das saure Kaliumsalz (18 — 20 g) krystallinisch abscheidet, welches man absaugt und umkrystallisirt. Die freie Säure, welche am zweckmässigsten aus dem Silbersalz und zwar durch Zerlegung mit Salzsäure gewonnen wird, bildet zunächst einen Syrup, welcher allmählich zu Krystallen erstarrt. Letztere schmelzen nach dem Trocknen (bei Zimmertemperatur) auf Thonplatten bei 130 — 132° (Sinterung bei 129°), haben die Zusammensetzung $C_6H_8O_7$, erscheinen also als ein Anhydrid der Zuckersäure $C_6H_{10}O_8$ und stellen, wie die Titration mit Alkali ergab, eine Lactonsäure dar, für welche z. B. folgende Formel $\underbrace{O . CO . (CH . OH)_2 . CH}$. CHOH . CO_2H zutreffen könnte. Die Zuckerlactonsäure reducirt nicht

Fehling'sche Lösung, nimmt jedoch nach längerem Erhitzen auf 80—100° Reductionsvermögen an. Sie zeigt gleich nach der Auflösung eine Drehung $(\alpha)_D$ = ca. 38°, welche bei der Aufbewahrung der Lösung allmählich bis auf 22.49° resp. 18.92 heruntergeht. Herzfeld (*Ann.* 220, 358) fand zwar, als er eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung des sauren Sulfates untersuchte, für Zuckersäure $(\alpha)_D$ = 9.35°; Verfasser stellen jedoch fest, dass die Säure unter diesen Umständen Halbrotation zeigt, indem der Werth von $(\alpha)_D$ beim Stehen der Lösung allmählich bis auf 22.66° steigt. — Salze der Zuckersäure $C_6H_9O_8K$ schwerlösliche, $C_6H_9O_8(NH_4)$ etwas leichter lösliche Nadeln; $C_6H_8O_8Mg + 3\,H_2O$ und $C_6H_8O_8Ag_2$ mikroskopische Prismen; $C_6H_8O_8Ba$ krystallisirt entweder wasserfrei oder mit $2^3/_4$ (3?) Mol. Wasser. — Durch dreistündiges Erhitzen mit 3 Th. concentrirter Salzsäure auf 150° erhält man aus dem sauren zuckersaurem Kalium Dehydroschleimsäure $C_6H_4O_5$ [1]); der Zuckersäure werden also unter diesen Umständen ebenso wie ihren Isomeren Schleimsäure und Isozuckersäure 3 Mol. Wasser unter Bildung von Dehydroschleimsäure entzogen. Das weiche Baryumsalz der letzteren enthält übrigens nicht 6 (Seelig, *diese Berichte* XII, 1081) sondern nur 5 Mol. Krystallwasser.

Gabriel.

Ueber einfach- und gemischt-halogensubstituirte Acetessigester, sowie über ihr Verhalten zu Natriumalkoholat von Wilhelm Mewes (*Ann.* **245**, 58—84). I. Chlorsubstituirte Acetessigester wurden bereitet durch Einwirkung von Chlor auf Acetessigester und zwar 1. Monochlorproduct (vergl. Allihn), 2. Dichlorkörper (Conrad), 3. Trichlorproduct vom Sdp. 223—225° und 4. Tetrachlorproduct vom Siedepunkt nicht unter 250°. II. Bromsubstituirte Acetessigester wurden nach Duisburg und Wedel dargestellt. III. Chlorbromsubstituirte Acetessigester wurden erhalten a) aus Brom und chlorirten Acetessigestern nämlich 1. Chlorbromproduct eine nicht destillirbare Flüssigkeit, 2. Chlordibrom-, 3. Chlortribrom-, 4. Dichlorbrom-. 5. Dichlordibrom- und 6. Trichlorbromproduct; b) aus Chlor und bromirten Acetessigestern nämlich 1. Bromchlor-, 2. Bromdichlor- und 3. Dibromchlorproduct. — Bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf die genannten Halogenverbindungen entstanden aus 1. Chloressigester: Essig- und Aethylglycolsäureester, 2. Dichlorproduct: voraussichtlich Essig- und Dichloressigester (Conrad), 3. Trichlorproduct: Mono- und Dichloressigester, 4. Tetrachlorproduct: Essig-, Monochlor- und Dichloressigester, 5. Bromproduct: Succinylobernsteinsäureester (vergl. Wedel) bis zu 57.2 pCt. der Theorie, 6. Dibromproduct: Chinon-

[1]) Daneben wurden Diphenylenoxyd, Brenzschleimsäure und ? Furfuran beobachtet.

hydrodicarbonsäureester (Wedel) und Bromessigester, 7. Chlorbromproduct: Bromäthyl, Bromessigester, Chinonhydrodicarbonsäureester, 8. Chlordibromproduct: Chlorbromessigester (Chinonhydrodicarbonsäureester, 9. Chlortribromproduct: Chlordibromessigester, 10. Dichlorbromproduct: Dichloressigester, 11. Dichlordibromproduct: Dichlorbromessigester, 12. Trichlorbromproduct: Mono- und Dichloressigester. — Demnach tritt aus den chlorbromsubstituirten Acetessigestern bei der Behandlung mit Natriumalkoholat stets nur Bromwasserstoff aus. Gabriel.

Ueber den Propiopropionsäure-Methyläther von Carl Pingel (*Ann.* 245, 84—95). Der Propiopropionsäureäther wird nach Art des Aethyläthers (Israel, *diese Berichte* XIX, Ref. 99), dargestellt, indem man in 100 g Propionsäuremethyläther bei 77° (nicht höher!) 6 g Natrium löst, dann abdestillirt, das Destillat ebenso mit Natrium behandelt, den braunen breiigen Rückstand mit etwas überschüssiger Essigsäure (Eisessig mit 3 Th. Wasser vermischt) versetzt und das abgeschiedene Oel mit fester Soda schüttelt, dann trocknet und rectificirt. Das gewünschte Product wird in einer Ausbeute von etwas über 10 pCt. erhalten, siedet bei 187° (corr.) und hat die Dichte 1.070 bei 20°. [Ein bei 207—215° siedendes Nebenproduct ist wahrscheinlich ein dimethylirter Propiopropionsäureäther $C_9H_{16}O_3$]. Der Propiopropionsäuremethyläther wurde mit folgenden Agentien in Wechselwirkung gebracht. 1. Ammoniak (concentrirtes, wässriges, $2^1/_2$ Volumen) wurde mit dem Aether einen Tag lang unter wiederholtem Umschütteln in Berührung gelassen. Dabei bleibt ca. $^1/_3$ ungelöst, welches aus einem öligen Amid $C_7H_{13}NO_2$, von krauseminzartigem Geruch besteht; das in Wasser lösliche Amid $C_{12}H_{22}N_2O_4$ dagegen eine gelbliche, krystallinische Substanz, schmilzt bei 85° und ist hygroskopisch. 2. Natronhydrat (berechnete Menge) mit dem Aether stehen gelassen giebt allmählich ($^1/_2$ Tag) eine Lösung, aus welcher sich ein ketonartig riechendes Destillat, offenbar Diäthyl- und Methyläthylketon gewinnen liess. 3. Jodmethyl und Natriumalkoholat führen den Aether in Methylpropiopropionsäuremethyläther vom Sdp. 193—196° über. 4. Mit Aethyl- resp. Propyl- resp. *i*-Butyljodid werden auf analogem Wege gewonnen Aethyl- resp. Propyl- resp. *i*-Butylpropiopropionsäuremethyläther vom Sdp. 208° resp. 219—220° resp. 230—231°. Diese 4 letztgenannten Aether besitzen höchst aromatischen Geruch. Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Silbernitrit auf Jodbenzol. Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Aethylidenoxyacetat von A. Geuther (*Ann.* 245, 99—102). Silbernitrit und Jodbenzol wirken im geschlossenen Rohr erst bei einer Temperatur auf einander ein, bei welcher ersteres in Ag und N_2O_4 zerfällt, d. h. bei ca. 140°.

Als Reactionsproducte wurden Stickoxyd und Pikrinsäure beobachtet. — Aethylidenoxyacetat $[CH_3CH(OAc)]_2O$ (*diese Berichte* XVII, Ref. 604) giebt mit Ammoniak nicht Aethylidenoxyalkohol $[CH_3.CH(OH)]_2O$, sondern die Umsetzung verläuft derart, dass zunächst neben Acetamid und Ammoniumacetat Aldehyd gebildet wird, welcher mit Ammoniak zu der Base $C_8H_{13}NO$ (Heintz und Wislicenus) zusammentritt. Das Oxyacetat wird deshalb als eine acetatartige Verbindung von Aldehyd und Essigsäurealdehyd $C_2H_4(OAc)_2$ aufgefasst. Gabriel.

Ueber ein Diazoderivat des Methyluracils von Robert Behrend (*Ann.* **245**, 213—230). Amidomethyluracil (vergl. *diese Berichte* XIX, Ref. 102) liefert, wenn man es in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitritlösung (2 Mol.) versetzt, eine krystallinische farblose Fällung von Diazoisonitrosomethyluracil $C_5H_5N_5O_4$ d. h. $\begin{matrix} CO.NH.C.CH:NOH \\ \vdots \\ NH.CO.C \quad N:N(OH) \end{matrix}$, welche aus mikroskopischen, sechsseitigen Prismen besteht. Bei der Darstellung der Diazoverbindung kann man übrigens die Isolirung des Amidouracils eingehen, indem man 20g Brommethyluracil mit 35 ccm 25 pCt. Ammoniak 5 Stunden lang auf 150° erhitzt, den Rohrinhalt auf dem Wasserbade verdunstet, den Rückstand mit verdünnter Salzsäure extrahirt und die Extracte auf 500 ccm verdünnt und mit Natriumnitrit behandelt. Der Diazokörper besitzt, aus heissem Wasser umkrystallisirt, die Formel $C_5H_5N_5O_4$, enthält, aus kalter Lösung gefällt, $^1/_2$—1 Mol. Wasser, welches schon unter 100° schnell entweicht, und giebt bei 130° ein weiteres Molekül Wasser ab, welches aber schon im Exsiccator über Chlorcalcium sehr schnell an feuchter Luft wieder aufgenommen wird. Die Substanz verpufft beim Erhitzen unter Hinterlassung von Kohle, wird schwierig von Alkohol, leicht von Natronlauge und Ammoniak, schwieriger von Soda gelöst, und zerfällt durch längeres Kochen mit Wasser unter Entwicklung von Stickstoff in braune, humusartige Massen. Der nämliche Zerfall (unter gleichzeitiger Bildung von chlorhaltigen Producten) findet aber viel schneller statt, wenn man die Substanz mit 15—20 procentiger Salzsäure erwärmt, wobei nahezu $^2/_5$ des in der Substanz vorhandenen Stickstoffs als Gas entweichen. — Die Versuche, in der Diazoverbindung mit Hülfe der Sandmeyer'schen Reaction die Diazogruppe durch Chlor zu ersetzen, verliefen nicht glatt, insofern Gemische entstanden, welche sich nicht zerlegen liessen. — Ein Nitroderivat der Diazoverbindung wird erhalten, wenn man 1.5 g der letzteren in 4 cc rauchender Salpetersäure löst, und dann in 8—10 Theile kaltes Wasser giesst; die allmählich sich abscheidenden Nadeln haben die Formel $C_5H_4N_5O_4(NO_2)$, und werden durch Wasser schon weit unter 100° unter Gasentwicklung

zerlegt, wobei eine Lösung entsteht, aus welcher sich beim Erkalten sodalösliche, kugelförmige Gebilde von der Zusammensetzung $C_3H_2N_3O_2 + H_2O$ (wasserfrei bei 125°) abscheiden. — Reduction der Diazoverbindung. Wenn man den feingepulverten Diazokörper in eine Lösung von 3 Theilen Zinnsalz in überschüssiger, ca. 15 procentiger Salzsäure einträgt und unter Kühlung und wiederholtem Umschwenken einen Tag lang stehen lässt, so bildet sich ein Reductionsproduct als ein weisser, amorpher Niederschlag; dieser wird zur Reinigung in rother, rauchender Salpetersäure gelöst, dann in Wasser gegossen, und die entstandene Fällung aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltene, feinnadlige Materie löste sich wenig in Alkohol, hat die Formel $C_5H_4N_4O_2 + {}^1/_2H_2O$, wird bei 110—120° wasserfrei, ist also isomer mit dem Xanthin und wird daher Isoxanthin genannt. Als Nebenproducte treten Hydroxylamin und Ammoniak auf. Die Ausbeute an Isoxanthin entspricht 76—86 pCt. der nach folgender Gleichung berechneten: $C_5H_5N_5O_4 + H_4 = C_5H_4N_4O_2 + NH_3O + H_2O$. Das Isoxanthin stimmt in einigen Eigenschaften mit dem Pseudoxanthin (*diese Berichte* I, 150) überein, wird von Essigsäureanhydrid bei 170° nicht verändert, dagegen (in wässriger Suspension) in ein Bromderivat $C_5H_3N_2BrO_2 + H_2O$ übergeführt, welches aus heissem Wasser in sechsseitigen Blättchen anschiesst und bei 150° wasserfrei wird. Dem Isoxanthin wird folgende Constitution zugeschrieben: $\left.\begin{matrix} CO.NH.C.CH: \\ NH.CO.C.NH. \end{matrix}\right\} N.$ Gabriel.

Ueber das Terpinol von G. Bouchardat und R. Voiry (*Compt. rend.* **106**, 1359—1361). Nachdem List's Terpinol als e Gemisch von inactivem Terpilenol (oder Terpol), Terpen (oder Terpinanhydrid) und Terpilen erkannt worden ist (*diese Berichte* XXI, Ref. 228), haben Verfasser ein anderes sogenanntes Terpinol aus Terpilendichlorhydrat $C_{10}H_{16}.2HCl$ durch 20stündige Destillation bei 100° mit alkoholischem Kali bereitet und durch Destillation im luftverdünnten Raum in 2 Fractionen zerlegt: die erste, von 175—180° übergehend, besteht aus einem inactiven Terpilen $C_{10}H_{16}$ riecht nach Citronen, hat wie das Citren die Dichte 0.859—0.863 bei 0°, liefert mit Salzsäure $C_{10}H_{16}.2HCl$ vom Schmp. 47° und ist frei von Terpan. Die zweite Fraction vom Siedepunkte ca. 218° hat die Dichte 0.924 bei 0° und die Formel $C_{10}H_{16}.C_2H_5O$ und wird als ein Aethyläther des Terpols aufgefasst, da es durch Salzsäure bei 100° in Chloräthyl und das Chlorhydrat $C_{10}H_{16}.(HCl)_2$ zerfällt. Gabriel.

Ueber die Zusammensetzung des japanischen Vogelleims von E. Divers und M. Kawakita (*Chem. Soc.* 1888, I, 268—277). Beim Kochen des Vogelleims, welcher in Japan aus der Rinde von Ilex integra Thunberg hergestellt und Tori-mochi genannt wird, bleibt

Kautschuk ungelöst, während sich aus der Lösung durch verdünnten Alkohol zwei krystallisirte Alkohole, palmitinsaures Kali und eine spröde Masse abscheiden lassen. Der in grösserer Menge vorhandene Mochylalkohol, $C_{26}H_{46}O$, löst sich leicht in 95—98 procentigen Spiritus, fast nicht in 80procentigem, leicht in Aether und concentrirter Schwefelsäure, und zwar in letzterer mit rother Farbe. Er schmilzt bei 234° und sublimirt im Vacuum bei ca. 160°. Der Ilicylalkohol, $C_{22}H_{38}O$, löst sich schon etwas in 85—90 procentigen Spiritus; er schmilzt bei 172° und sublimirt im Vacuum bei 150°. Die durch Extraction mit 80procentigem Spiritus von den Alkoholen getrennte spröde Masse hat die Zusammensetzung $C_{26}H_{44}O$. Sie schmilzt bei 110° und siedet im Vacuum erst oberhalb 360°. Neben der Palmitinsäure findet sich noch eine halbfeste Säure im Vogelleim, die nicht genau untersucht werden konnte. Nach dem Mitgetheilten schliesst sich der Vogelleim in seiner Zusammensetzung den Wachsarten an und besteht vorzugsweise aus Mochyl- und Ilicylpalmitat. (Vergl. über denselben Gegenstand: Personne, *diese Berichte* XVII, Ref. 431.)

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Alkoholen auf Ester in Gegenwart kleiner Mengen der Natriumalkoholate von T. Purdie und W. Marshall (*Chem. Soc.* 1888, I, 391—398) ist im Wesentlichen bereits (*diese Berichte* XX, 1554) mitgetheilt. Hinsichtlich der in der neueren vorliegenden Publikation enthaltenen theoretischen Betrachtungen wird auf das Original verwiesen. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylaldehyd von C. Stuart (*Chem. Soc.* 1888, I, 402—404). Mischt man moleculare Mengen von Chlorphosphor und Salicylaldehyd unter Abkühlung und giesst dann in Wasser, so scheidet sich ein Oel ab, welches durch Waschen mit Pottasche fest wird und aus Alkohol umkrystallisirt, bei 78° schmilzt. Es ist Dichlororthokresolphosphorsäureester $PO\}O . C_6H_4CCl_2H\}_3$. Derselbe wird von kochender 10procentiger wässriger Kalilauge nicht verseift und überhaupt nicht angegriffen. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge tritt auch keine Verseifung ein, wohl aber bildet sich Chlorkalium. Methylsalicylaldehyd wird von Phosphorpentachlorid in *o*-Methoxybenzalchlorid umgewandelt, ein bei 231° siedendes Oel, welches schon von Wasser in den Aldehyd zurückverwandelt wird.

Schotten.

Untersuchungen über chrom-organische Säuren. II. Einige Chromoxalate, rothe Serie von E. Werner (*Chem. Soc.* 1888, I, 404—441). Während die früher (*diese Berichte* XX, Ref. 421) beschriebenen Salze der blauen Serie nach der Formel $M^{I}_6Cr_2(C_2O_4)_6$ zusammengesetzt sind, kommt den Salzen der rothen Serie die Formel

$M'_2Cr_2(C_2O_4)_4$ zu. Das aus 1 Mol. Kaliumbichromat und 7 Mol. Oxalsäure in wässriger Lösung dargestellte Kaliumsalz $K_2Cr_2(C_2O_4)_4$ hat nicht 12 Mol. Krystallwasser, wie Crofts (*Phil. Mag.* 21, 197) fand, sondern nur 10. Die letzten Moleküle Wasser entweichen erst bei einer 200° übersteigenden Temperatur. 4 Mol. entweichen über Schwefelsäure und bei 110—120°. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung auf dem Wasserbad bleibt ein Salz mit 2 Mol. Krystallwasser. Die Salze der rothen Serie verbinden sich sehr leicht mit Oxalsäure oder mit Oxalaten zu Salzen der blauen Serie. Alkalien verwandeln die Salze der rothen Serie in Salze von der Formel $M'_4Cr_2(C_2O_4)_4(OH)_2$, welche bei 300° ein Molekül Wasser abgeben. Aus der mit conc. Ammoniak versetzten Lösung des rothen Kaliumsalzes $K_2Cr_2(CO_2)_4$ fällt Alkohol das Salz $K_2Cr_2(C_2O_4)_4 . 6NH_3 . 6H_2O$ als mattrothen, krystallinischen Niederschlag. In Betreff der chrom-oxalsauren Salze vergl. auch Clarke, *diese Berichte* XIV, 1630 und 2232. Schotten.

Die Einwirkung von Aceton auf die Ammoniumsalze der Säuren der fetten Reihe in Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln von J. Ruhemann und D. J. Carnegie (*Chem. Soc.* 1888, I, 424—427). Beim Erhitzen von Aceton mit Ammoniumformiat, oder -acetat oder -butyrat und Phosphorsäureanhydrid entsteht neben Mesitylen und höher siedenden Kohlenwasserstoffen immer dieselbe Base $C_9H_{15}N$, das von Heintz (*Ann. Chem. Pharm.* 174, 167 und 183, 276) und von Canzoneri und Spica (*diese Berichte* XVIII, 51 und 331) beschriebene Dehydrotriacetonamin. Oxydationsversuche haben vorläufig zu keinem brauchbaren Resultat geführt. Schotten.

Ueber Azo- und Diazoderivate der Naphtalin-β-Reihe von R. Meldola und F. J. East (*Chem. Soc.* 1888, I, 460—467). Dass die Diazoverbindungen des β-Naphtols in der That eine Hydroxylgruppe im Naphtalinkern enthalten (vergl. Jacobson: *diese Berichte* XXI, 414), dafür sprechen die folgenden Versuche. Lässt man Natriumnitrit in der Kälte und in Gegenwart von viel Eisessig auf *m*-Nitrobenzolazo-β-Naphtylamin (Schmp. 182°) einwirken, so resultirt nach dem Aufkochen *m*-Nitrobenzolazo-β-Naphtol (Schmp. 194°). Lässt man aber die Einwirkung bei 70° und in Gegenwart von wenig Eisessig vor sich gehen, so resultirt die Acetylverbindung, Schmp. 161—162°. Dieselbe bildet sich auch, wenn man das *m*-Nitrobenzolazo-β-Naphtol 12 Stunden mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat kocht. Auf demselben Wege wie oben lässt sich *p*-Nitrobenzolazo-β-Naphtylacetat, Schmp. 193°, herstellen. Benzolazo-β-Naphtylacetat, Schmp. 117° wurde durch Kochen von Benzolazo-β-naphtol mit Essigsäureanhydrid hergestellt. Vergl. auch eine analoge Aethylverbindung von Weinberg, *diese Berichte* XX, 3177. Schotten.

Ueber die Zucker des Hesperidins und Isohesperidins. Neue Formeln für Hesperidin und Isohesperidin von C. Tanret (*Bull. soc. chim.* 1888, **59**, 20). Der Verfasser bestätigt die von W. Will (*diese Berichte*) aufgefundene Thatsache, dass das Hesperidin durch verdünnte Säure in Hesperetin, Glucose und Isodulcit zerlegt wird. Er glaubt, da er bei der Zersetzung an Hesperetin und Zucker in Summa stets mehr erhält, als das Gewicht des angewandten Hesperidins betrug, dass die Zersetzung unter Wasseraufnahme verlaufe und giebt dem Hesperidin die Zusammensetzung $C_{50}H_{60}O_{27}$. Die Zersetzung verläuft nach ihm gemäss der Gleichung:

$$C_{50}H_{60}O_{27} + 3H_2O = (C_{16}H_{14}O_6)_2 + (C_6H_{12}O_6)_2 + C_6H_{14}O_6.$$

Die neue Hesperidinformel stimmt mit den von früheren Forschern gefundenen Zahlen ebenso gut war die alte und wird gestützt durch die Angabe des Verfassers, wonach er auf je einen Theil Isodulcit, zwei Theile Glukose bei der Zersetzung des Glukosids erhalten hat.

Freund.

Jodstärke von N. B. Stocks (*Chem. News* **56**, 212—213 und **57**, 183—184). Bildung und Eigenschaften der Jodstärke werden beschrieben, ohne dass das bis jetzt vorhandene Beobachtungsmaterial wesentlich vermehrt wird. Der Verfasser wendet sich gegen die Ansicht von F. Mylius (*diese Berichte* XX, 688), dass zur Bildung der Jodstärke ausser Jod noch Jodwasserstoff erforderlich sei. Die Silberreaction wird in ähnlicher Weise erklärt als es vom Referenten geschehen ist; Stocks giebt jedoch nicht zu, dass silberhaltige Jodstärkelösung durch einen Ueberschuss von Jod gelb gefärbt wird. Es wird die Angabe vermisst, dass die verwendete Jodlösung frei von Jodwasserstoff gewesen sei. Unberücksichtigt bleibt die Thatsache, dass Stärkelösung, welche durch Silbersalz entfärbt und durch Ueberschuss von Jod gelb gefärbt erscheint, durch Hinzufügen von Reductionsmitteln (Bildung von Jodwasserstoff) oder von Alkalien (Bildung von Alkalijodid neben Jodat) blau wird. Die letztere Reaction erlaubt die gelbe Jodstärkelösung als einen sehr empfindlichen Indicator für die Angreifbarkeit des Glases zu gebrauchen; in der That enthält auch jede in Glasgefässen aufbewahrte Jodlösung Jodide.

F. Mylius.

Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl auf die Nitroverbindungen der Fettreihe und auf deren Bromderivate von J. Bewad (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1888 (1), 125—135). Wird in einen mit Kohlensäuregas gefüllten Kolben Zinkäthyl, darauf Aether und zu der entstehenden Lösung Nitroäthan gegossen, so ist nur das Erscheinen einer orange-rothen Färbung zu bemerken. Erst nach zwei Tagen beginnt sich ein weisser Niederschlag auszuscheiden und am 3. oder 4. erscheinen Kryställchen, die allmählich die Wandungen des Kolbens bedecken, aber nach etwa 2 bis 3 Wochen wieder

vollständig verschwinden. Beim Eingiessen der auf diese Weise entstandenen Lösung in Eiswasser entweicht ein brennbares Gas, Zinkhydroxyd fällt nieder und man erhält bei der Destillation mit Wasserdämpfen im Destillate zwei Schichten. Wenn nun diese beiden Schichten mit Salzsäure geschüttelt werden und die untere wässrige Schicht darauf bis zur Siropkonsistenz eingedampft wird, so erhält man im Exsiccator ein in Nadeln krystallisirendes Salz, das sehr hygroskopisch ist. Aus der wässrigen Lösung dieses Salzes scheiden Alkalien ein Oel aus, das einen characteristischen Geruch und stark basische Eigenschaften besitzt. Wie sich weiter herausstellte, erwies sich dieses Oel als ein dreifach substituirtes Hydroxylamin, nämlich als ein Triäthylhydroxylamin $(C_2H_5)_3NO$. Dasselbe ist eine farblose, dicke Flüssigkeit, die bei 154—157° (bei 753 *mm*) siedet, ein specifisches Gewicht von 0.8935 bei 0° hat, sich etwas in Wasser löst und mit Aether, Alkohol und Benzol in allen Verhältnissen mischt. Mit Salz- und Schwefelsäure giebt das Triäthylhydroxylamin höchst hygroskopische Salze; beständiger ist das durch Zusammengiessen der ätherischen Lösungen als krystallinisches Pulver entstehende oxalsaure Salz $[(C_2H_5)_3NO]_2H_2C_2O_4$. Das Triäthylhydroxylamin selbst, als auch dessen Salze wirken stark reducirend: aus Silbernitratlösungen wird sofort metallisches Silber und aus Kupfersulfat das Oxydul ausgeschieden. Die oben erwähnte, bei der Destillation des Reactionsproductes entstehende obere Schicht erwies sich als eine Lösung des angewandten Nitroäthans in Aether. Dies der Reactionsverlauf bei Anwendung molecularer Mengen von Nitroäthan und Zinkäthyl; wird dagegen letzteres in der doppelten Menge genommen, so entsteht ausserdem noch eine neutrale, grösstentheils zwischen 178—180° siedende und 9.89 pCt. Stickstoff enthaltende Substanz, die aber nicht näher untersucht worden ist. Die Entstehung des Triäthylhydroxylamins lässt sich nur dann erklären, wenn das Nitroäthan als eine wirkliche Nitroverbindung angesehen wird. Die erste Reactionsphase besteht dann in der Bildung der krystallinischen Verbindung $2C_2H_5NO_2 + Zn(C_2H_5)_2$ (was mehrere Zinkbestimmungen bestätigen), welche sich beim Verschwinden der entstandenen Krystalle in die Verbindung $(C_2H_5)_3N(OZnC_2H_5)_3$ verwandelt. Dieser zweiten Reactionsphase folgt die Zersetzung durch Wasser, entsprechend der Gleichung: $(C_2H_5)_3N(OZnC_2H_5)_2 + 4H_2O = (C_2H_5)_3N(OH)_2 + 2C_2H_6 + 2Zn(OH)_2$. Das hierbei entstehende Hydrat giebt dann durch Ausscheiden von Wasser das Triäthylhydroxylamin, ganz analog der Bildung von NH_3 aus dem Hydrate $NH_3 . H_2O$. Wie auf das Nitroäthan wirkt Zinkäthyl auch auf das Nitromethan ein; in letzterem Falle entsteht ein Methyldiäthylhydroxylamin, $CH_3(C_2H_5)_2NO$. Zur Untersuchung des Verhaltens der höheren Homologen des Nitroäthans zum Zinkäthyl benutzte

Bewad als Ausgangsmaterial die entsprechenden Bromderivate. Wird zu einer Lösung von Bromnitroäthan Zinkäthyl getröpft, so entsteht unter Zischen sofort ein ergiebiger weisser Niederschlag, der beim Destilliren mit Wasserdämpfen das bei 138° siedende, secundäre Nitrobutan, $CH_3C_2H_5CHNO_2$, giebt. Auf diese Weise können also aus den unteren Gliedern der Nitroverbindungen der Fettreihe die höheren erhalten werden. Beim Einwirken von Zinkäthyl auf Nitrobenzol entsteht nur Anilin. Jawein.

Ueber das Oel der Samen von Jatropha Cureas von Franz Maximilian Horn (*Zeitschr. für analyt. Chem.* 27, 163—165). Das sogenannte Oleum ricini majoris oder Cureasöl, welches jetzt als Brennöl und zur Verfälschung des Olivenöls dient, unterscheidet sich vom Ricinusöl wesentlich dadurch, dass es in Alkohol fast unlöslich ist, eine geringere Dichte (0.9192 bei 15°) und höhere Verseifungs- und Jodzahl aufweist. F. Mylius.

Beobachtungen über den Frühjahrssaft der Birke und der Hainbuche von R. Hornberger (*Forstliche Blätter 1887*). Die Arbeit liefert einen werthvollen Beitrag zur Kenntniss der Blutungssäfte. Der Saft wurde den Bäumen durch zwei Bohrlöcher entzogen, welche in verschiedener Höhe des Stammes angebracht waren. Die zur Aufnahme des Saftes bestimmten Gefässe wurden Morgens und Abends gewechselt. Es wurden in den Säften bestimmt: Zucker, Stickstoff, Proteïnstickstoff, Aepfelsäure, Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Eisen, Mangan, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor. An Zucker wurde neben Lävulose auch Dextrose gefunden (wenigstens sehr wahrscheinlich gemacht). Der Zuckergehalt der Bäume ist in 4 m Höhe grösser als in 1.4 (bezw. 1.2) m Höhe; er ist während der Nacht grösser als während des Tages; der Saft der Birke enthält etwa drei Mal soviel Zucker als derjenige der Hainbuche. Aehnlich verhält es sich mit der Aepfelsäure. Der grösste Theil des Stickstoffs im Safte beider Bäume ist in Form von nicht eiweissartigen Verbindungen vorhanden, nämlich von Amiden und Amidosäuren; auch Ammoniak scheint vorhanden zu sein. Der Gehalt des Birkensaftes an Mineralstoffen nimmt mit dem Verlauf der Blutung stetig zu; er ist in der Höhe des Stammes grösser als am unteren Theil. In Betreff weiterer Einzelheiten, namentlich auch der Schwankungen bei verschiedenen Tageszeiten, muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden, welche mit Tabellen reich ausgestattet ist. F. Mylius.

Physiologische Chemie.

Aendert sich das Volumen eines Muskels bei der Contraction? von J. Rich. Ewald (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 41, 215—239). Im Gegensatz zu früheren Angaben verneint Verfasser diese Frage auf Grund neuer Versuche. Herter.

Thermische Experimente an der Küchenschabe (Periplaneta brientalis) von Veit Graber (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 41, 240—256). Das thermische Minimum liegt nach Graber bei — 6° (für eine Stunde Expositionsdauer); — 4° tödtet nicht, macht die Thiere aber für immer der freiwilligen Ortsbewegung unfähig. Ein oberes (»locomotorisches«) Minimum liegt bei + 4°; diese Temperatur, welche die Thiere erstarren macht, muss dieselben mit der Zeit durch Hunger tödten. Das thermische Maximum (für eine Stunde) liegt bei 41°. Durch eine Reihe von Versuchen bestimmte Verfasser das thermische Optimum (26—28°) und die Empfindlichkeit für Temperaturunterschiede. Herter.

Ueber die postmortale Zuckerbildung in der Leber von H. Girard (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 41, 294—302). Während Seegen und Kratschmer (*diese Berichte* XIII, 2090) den Zuckergehalt normaler Leber zu ca. 0.5 pCt. angaben, enthält nach Verfasser, in Uebereinstimmung mit anderen Autoren, die frische Leber entweder gar keinen oder nur die geringe Menge Zucker, welche aus dem Blut der Lebervenen stammt, nie über 0.5 p. M.; Seegens Resultate werden durch nicht genügend schnelles Arbeiten erklärt. — Girard leugnet ferner die Angabe von Seegen und Kratschmer (l. c.), dass beim Liegen der Leber die Zuckerbildung in stärkerem Maasse stattfinde, als die Abnahme des Glycogen; 8 von Verfasser ausgeführte Bestimmungen ergaben eine proportionale Abnahme des Glycogen (nach Brücke bestimmt). — Gegen die Bildung von Zucker aus anderem Material als aus Glycogen (Seegen, *diese Berichte* XX, R. 585, XIX, R. 580, 582 etc.) speciell aus Pepton, sprechen Versuche, in denen glycogenfreie Lebern verschiedener kranker Thiere für sich keinen Zucker bildeten, auch bei Digestion mit Pepton; diese Lebern hatten die Fähigkeit, Glycogen zu saccharificiren, nicht verloren. — Die Gegenwart von Blut befördert die Saccharificirung auch in anderen Organen. Herter.

Ueber die Bedeutung des Cadaverins (L. Brieger) für das Entstehen der Eiterung von P. Grawitz (*Arch. f. pathol. Anat.* 110, 1—8). Untersuchungen von G. und W. de Bary[1]) lehrten, dass

[1]) Ibid. 108, 67.

eine Anzahl chemischer Substanzen ohne Mitwirkung von Bacterien Eiterung erzeugen kann. Zu denselben gehört das Fäulnissproduct Cadaverin (Pentamethylendiamin, Ladenburg, *diese Berichte* XX, 2216), trotzdem dasselbe, ähnlich dem Ammoniak schon in grosser Verdünnung Culturen von Staphylococcus aureus tödtet. Es handelt sich hier um einen Fall von Antagonismus verschiedener Bacterien [1]).

Herter.

Weitere Beiträge zur Kenntniss der thierischen Melanine von M. Nencki und N. Sieber (*Arch. f. experim. Pathol.* 24, 16—26). Fortsetzung der Untersuchungen von Berdez und Nencki (*diese Berichte* XIX, R. 607; vergl. auch XX, R. 666). Der feingepulverte Inhalt der Tintenbeutel von Sepia gab an Kalilauge 10 pCt. auf dem Wasserbade einen schwarzen Farbstoff (»Sepiasäure«) ab; welcher durch Salzsäure flockig gefällt wird und mit Ammoniak ein ziemlich leicht lösliches Salz bildet. Aus der wässerigen Lösung des letzteren durch Salzsäure von neuem gefällt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und bei 100° getrocknet enthielt die Säure im Mittel Kohlenstoff 56.3, Wasserstoff 3.6, Stickstoff 12.3, Schwefel 0.5, Sauerstoff 27.2 pCt.[2]). — Die aus dem Hippomelanin (l. c.) beim Schmelzen mit Kali entstehende Hippomelaninsäure fassen Verfasser als ein Hydrat desselben auf; dieselbe konnte nicht rein erhalten werden, da sich kohlenstoffreichere und schwefelärmere Producte weiterer Umwandlung beimischten. Einmal wurde auch eine schwefel- und stickstofffreie krystallinische, bei 187° schmelzende Säure erhalten. — Verfasser versuchten ferner ohne Erfolg, den schwarzen Farbstoff der Rosshaare als chemisches Individuum zu isoliren. — Die menschlichen pathologischen Melanine sind untereinander nicht identisch, denn Phymatorhusin (l. c.) liess sich weder aus verschiedenen Melanosarkomen, noch aus den gefärbten Hautstellen bei Morbus Addisonii durch Kalilauge 1 pCt. extrahiren. — Bei letzterer Krankheit zeigt die Ausscheidung der verschiedenen Formen des Schwefels im Harn nichts abnormes [3]).

Herter

Zur Kenntniss der melanotischen Farbstoffe. Erwiderung auf die Entgegnung Nencki's von K. A. H. Mörner (*Zeitschr. f. physiol. Chemie* 12, 229—240). Mörner vertheidigt seine Untersuchungen gegen Nencki (*diese Berichte* XX, R. 656) und kritisirt die Analysen des Phymatorhusin von Berdez und Nencki [4]).

Herter.

---

[1]) Garré, *Correspondenzbl. f. schweizer Aerzte*, XVII.

[2]) Ueber die Zusammensetzung der Sepia und des Sepiomelanin; vergl. P. Girod, *Compt. rend.* 93, 96.

[3]) Krummer, *Correspondenzbl. f. schweizer Aerzte*, 1886.

[4]) *Diese Berichte* XIX, R. 607, und *Rev. méd. de la Suisse Romande* 5, 341, 1885.

Experimentelle Untersuchungen über den localen Einfluss des Chlornatriums auf die Magensaftsecretion von N. Reichmann (*Arch. f. experim. Pathol.* 24, 78—84). Verfasser gab Patienten und Gesunden Morgens bei leerem Magen vergleichsweise je 200 ccm destillirtes Wasser oder ebensoviel Chlornatriumlösung 1—10 pCt. zu trinken. In letzterem Falle war die nach 15 Minuten aus dem Magen auspumpbare Flüssigkeitsmenge bedeutender als in ersterem und zeigte schwächere Acidität, hauptsächlich in Folge der Transsudation einer eiweisshaltigen Flüssigkeit, vielleicht auch zum Theil in Folge gesteigerter Schleimabsonderung. Herter.

Ueber die diuretische Wirkung des Caffeïns und der zu derselben Gruppe gehörenden Substanzen von W. v. Schroeder (*Arch. f. experim. Pathol.* 24, 85—108). Verfasser bezeichnet als »diuretischen Effect« einer Substanz den in Procenten des Körpergewichts ausgedrückten Ueberschuss der Harnmenge über die Norm, welchen dieselbe hervorruft. Die meisten Versuche betrafen Kaninchen[1]), für welche zunächst die diuretische Unwirksamkeit von 20 ccm Wasser per os constatirt wurde. 2 ccm Paraldehyd hatte einen diuretischen Effect von 0.3 bis 1.5 pCt. Auch Urethan und Chloral wirken diuretisch[2]). Caffeïn (vergl. *diese Berichte* XX, R. 112) zu 0.2 g mit 2 ccm Paraldehyd steigerte den diuretischen Effect auf 4.4 bis 6.23 pCt. Während der Diurese trat Concentration des Blutes um im Mittel 10.12 pCt. ein (der feste Rückstand bei 120° stieg von 14.05 bis 17.48 pCt. auf 15.36 bis 19.45 pCt.); nach derselben sank die Harnmenge bis auf die Norm. — Das Theobromin (vergl. Filehne, *diese Berichte* XIX, R. 617) in Dosen von 1 g zeigte auch ohne Beigabe eines Narcoticum einen diuretischen Effect bis zu 12.8 pCt., der sich über 21 Stunden vertheilte, während die Caffeindiurese nur 6 Stunden anhielt. — Aethoxycaffein (Filehne l. c.) wirkt erst in lethaler Dose beträchtlich diuretisch; Caffeïnmethylhydroxyd, welches fast ungiftig ist, bewirkt auch keine sichere Diurese, ebenso wenig das Caffeïdin. Herter.

Zur Lehre von der Wirkung substituirter Fettsäuren von Julius Pohl (*Arch. f. experim. Pathol.* 24, 142—150). Monobrom-, Monochlor- und Dichloressigsäure bewirken in absteigendem Maasse eine Starre der quergestreiften Muskelfasern, welche durch Curare verhindert wird. Cyanessigsäure, Monochlor-

---

[1]) Beim Hund wirkt Caffeïn nicht diuretisch; die Versuche J. Munk's an der isolirten Hundeniere (*diese Berichte* XX, R. 114) sind nach Verfasser für den intacten Organismus nicht maassgebend.

[2]) Nach Mori beim Menschen auch Alkohol (K. B. Lehmann, *Münch. med. Wochenschr.* 1886, No. 23 und 51.

und -jodpropionsäure, Crotonsäure, Chlorcrotonsäure, Mono- und -bibrombernsteinsäure wirkten narkotisch, Bibrompyruvinsäure tödtete Frösche zu 0.02 g. Trichlormilchsäure und Pyruvinsäure waren ohne Wirkung. Herter.

Ueber den chemischen Charakter der Peptone, sowie über Ausscheidung von genuinem Eiweiss aus denselben von R. Palm (*Zeitschr. anal. Chem.* 27, 359—363). Nach einem Bericht über die Geschichte der Peptone geht der Verfasser zu der durch eigene Versuche begründeten Behauptung über, die Peptone seien nichts anderes, als Lösungen von Eiweiss in Säuren, nämlich in Milchsäure, Essigsäure, Schwefelsäure etc.; diejenigen, welche Pepton analysirten, hätten Eiweiss in Händen gehabt. Verfasser hat beobachtet, dass bei Einwirkung von Milchsäure auf Hühner-, Milch-, Serumeiweiss- und Caseïn, Pepton entsteht, ebenso aus Leim, Fibrin und Chondrin. In diesem Fall »bedeutet Pepton eine Lösung von Proteïn in Milchsäure«. Das Pepton lässt sich aus der alkoholischen Lösung mit Aether als ölige Masse niederschlagen; es ist dann eine Verbindung von Eiweiss und Milchsäure in constantem Verhältniss. Bei solcher Beschaffenheit des Peptons war es dem Verfasser leicht, daraus wieder echtes Eiweiss zu erhalten. Die auffallenden Ergebnisse der Arbeit scheinen einer Bestätigung dringend bedürftig. F. Mylius.

Analytische Chemie.

Zur Bestimmung des Eisenoxyds in Eisenerzen nach der Weinsteinsäure-Methode von L. Blum (*Zeitschr. für analyt. Chem.* 27, 146—151). Es wurde festgestellt, dass der Niederschlag, welchen man in ammoniakalisch-weinsaurer Lösung von Eisenerzen durch Schwefelammonium erzeugt, ausser Schwefeleisen noch Ammoniummagnesium-Phosphat enthält; bei der späteren Fällung als Eisenoxyd wird dasselbe dann phosphorsäurehaltig. Man vermeidet diesen Fehler bei Erzen, welche wenig Magnesia und Phosphorsäure enthalten, indem man die Fällung des Schwefeleisens in verdünnter Lösung und in der Wärme vornimmt und nach einer halben Stunde filtrirt. F. Mylius.

Volumetrische Bestimmung der Molybdänsäure und des Bleies von Carl Schindler (*Zeitschr. für analyt. Chem.* 27, 137—142). Bringt man Lösungen von Ammoniummolybdat und Bleiacetat zusammen, so entsteht ein weisser, in verdünnter Essigsäure unlöslicher Niederschlag von Bleimolybdat $PbMoO_4$, welcher zur quantitativen

Bestimmung der Molybdänsäure und des Bleies dienen kann. Für die maassanalytische Bestimmung dient Gerbsäurelösung als Indicator; dieselbe erzeugt mit Ammoniummolybdat eine blutrothe bis gelbliche Färbung, welche noch in einer Verdünnung 1 : 400 000 sichtbar ist und welche nicht mit der Färbung des Bleitannats verwechselt werden kann. Bei der Ausführung arbeitet man in der Art, dass man die zu bestimmende Molybdänsäurelösung, mit Essigsäure angesäuert, in der Hitze durch eine titrirte Bleilösung ausfällt, bis die Gerbsäurereaction soeben verschwunden ist; darauf ruft man dieselbe durch Hinzufügen der nöthigen Menge titrirter Molybdänsäurelösung auf's Neue hervor. Das Tüpfeln geschieht auf einer Porcellanplatte. Bleilösungen werden direct mit der Molybdänlösung gemessen. Mit Hülfe dieses Verfahrens lassen sich Säuren indirect bestimmen, welche durch Blei völlig ausgefällt werden können, wie Schwefelsäure, Chromsäure, Oxalsäure, Phosphorsäure. F. Mylius.

Volumetrische Bestimmung der Phosphorsäure von Carl Schindler (*Zeitschr. für analyt. Chem.* 27, 142—146). Der Verfasser bestimmt die Phosphorsäure maassanalytisch indirect, indem er die Menge Molybdänsäure misst, welche nach der Ueberführung des gelben Molybdänsäureniederschlages in Ammoniak und Fällen mit Magnesiummixtur im Filtrat enthalten ist. Der gelbe Molybdänniederschlag wird mit Hülfe von citronensäurehaltiger Molybdänlösung unter Erwärmen auf 55—60° von constanter Zusammensetzung erhalten. Die Titration der Molybdänsäure erfolgt mit Bleilösung und Gerbsäure (vergl. das vorige Referat). F. Mylius.

Eine neue Methode der Aschenbestimmung von Ludwig Reese (*Zeitschr. für analyt. Chem.* 27, 133—136). Anstatt die Veraschung schwer verbrennlicher Substanzen im offenen Tiegel vorzunehmen, kann man nach dem Verfasser dies in einem Porzellanschiffchen thun, welches von zwei schwer schmelzbaren Röhren umgeben ist. Während der Apparat durch Bunsen'sche Brenner erhitzt wird, saugt man einen Strom von Luft oder, wenn nöthig, von Sauerstoff hindurch. Dem Text der Mittheilung ist eine Zeichnung beigefügt. F. Mylius.

Zur Bestimmung von kleinen Mengen von Arsen in Geweben, Gespinnsten und Tapeten von R. Fresenius und E. Hintze (*Zeitschr. für analyt. Chem.* 27, 179—192). Zur quantitativen Bestimmung des Arsens wird das Zeug zerschnitten mit Salzsäure und Eisenchlorür aus einer weiten Retorte destillirt, das Destillat mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag gesammelt und zur Lösung des Arsensulfids mit Bromsalzsäure behandelt. Darauf erfolgt eine abermalige Destillation mit Salzsäure und Eisenchlorür und zuletzt wiederum Ueberführung in Arsensulfid. F. Mylius.

Ueber die Bestimmung der bei der Wasserreinigung erforderlichen Kalk- und Sodamengen von Otto Binder (*Zeitschr. für analyt. Chem.* 27, 176—177). Die zur Reinigung kalkhaltiger Wässer nothwendigen Mengen von Kalk und von Soda wurden bisher gewöhnlich aus dem Befund der Analyse des Wassers berechnet; der Verfasser hat es vortheilhaft gefunden, sie direct zu bestimmen; es geschieht durch Hinzufügen eines Ueberschusses des Fällungsmittels, Erwärmen auf die nöthige Temperatur und Zurücktitriren des Unverbrauchten im Filtrat. F. Mylius.

Zur quantitativen Bestimmung von Aceton im Methylalkohol, Holzgeist und Aceton von E. Hintze (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 27, 182—164). Der Verfasser ist der Ansicht, dass der Acetongehalt in einem Methylalkohol sich nach der Krämer'schen Methode (*diese Berichte* XIII, 1000) nur mit Genauigkeit bestimmen lasse, wenn er weniger als 1.5 pCt. beträgt; im entgegengesetzten Falle ist der Alkohol zu verdünnen; Krämer fand, dass man bei einem Gehalt an 5 pCt. Aceton noch sichere Resultate gewinnt. F. Mylius.

Apparat zur Fettextraction auf kaltem Wege von O. Förster (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 27, 173—175). Beschreibung und Zeichnung eines Extractionsapparates, in welchem der destillirende Aether erst nach vollständiger Kühlung mit der Substanz in Berührung kommt. F. Mylius.

Analysen reiner 1886er Weine aus Elsass-Lothringen von Carl Amthor (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 27, 364). Es werden die Analysen von 15 verschiedenen Weinen mitgetheilt. Die mittlere Zusammensetzung derselben ist:

Extract	2.0689	pCt.
Alkohol (Gew. Proc.)	6.5900	»
Glycerin	0.5657	»
Säure	0.6957	»
Flüchtige Säure	0.0515	»
Weinsäure	0.0177	»
Weinstein	0.1684	»
Asche	0.2295	»
Phosphorsäure	0.0383	»
Stickstoff	0.0282	»

(Vergl. diese Berichte XXI, 375 R.) F. Mylius.

Zur Prüfung der Weine auf Salpetersäure von Eugen Borgmann (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 27, 184—187). Der Verfasser bespricht den in neuerer Zeit üblichen Gebrauch, aus einer Salpetersäurereaction des Weins auf einen stattgehabten Zusatz von Brunnenwasser zu schliessen, und schliesst sich in seiner Ueberzeugung dem Votum

der österreichischen »Oenochemiker« an, welches lautet: Der Nachweis der Salpetersäure giebt einen werthvollen Anhaltspunkt zur Beurtheilung, ob eine Verlängerung (Gallisirung, Petiolisirung) eines Weines stattgefunden hat, doch kann der Beweis für eine solche Verlängerung nicht ausschliesslich auf den Nachweiss der Salpetersäure basirt werden; es müssen vielmehr noch andere Beweissgründe vorliegen, um eine Verlängerung des Weines bestimmt behaupten zu können.« F. Mylius.

Zur Erkennung des Benzoësäuresulfinids (Fahlberg's Saccharin) in Nahrungsmitteln von E. Boernstein (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* **27**, 165—168). Das Saccharin wurde bisher an der beim Schmelzen mit Salpeter sich bildenden Schwefelsäure (Herzfeld und Reischauer) oder an der beim Schmelzen mit Natron entstehenden Salicylsäure (C. Schmitt) erkannt. Der Verfasser schlägt als Erkennungsmittel einerseits die Erzeugung einer noch näher zu untersuchenden schwerlöslichen Bromverbindung, andererseits die grüne Fluorescenz vor, welche beim Erwärmen des Saccharins mit Resorcin und concentrirter Schwefelsäure entsteht (Fluoresceinreaction). Das Saccharin muss zuvor durch Ausschütteln mit Aether isolirt werden. F. Mylius.

Verbesserung an Spritzflaschen von J. Sobieczky und V. Hölbling (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* **27**, 365—366). Um das beim Nachlassen des Blasens eintretende Einsaugen von Luft durch die Spritze zu verhindern, wird empfohlen, innerhalb der Spritze ein Bunsen'sches Kautschuckventil anzubringen. Die Anordnung ist im Original aus der beigefügten Zeichnung ersichtlich. F. Mylius.

Sicherheitsquetschhahn zum Schutze gegen Feuersgefahr durch Zurükschlagen der Flamme bei Brennern u. s. w. von Nic. von Klobukow (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* **27**, 168—173). Der durch Zeichnungen erläuterte Apparat bezweckt die Absperrung des Gasstromes, bevor der Kautschukschlauch Feuer gefangen hat. Er besteht aus einem an den Schlauch gelegten starken Quetschhahn, dessen Federn durch einen am Brenner befestigten Ring aus leicht schmelzbarer Legirung (von Wood oder von Lipowitz) in Spannung gehalten werden. Wenn beim Durchschlagen des Brenners die Legirung schmilzt, so treten die Federn in Function und bewirken ein Zusammendrücken des Gasschlauches. F. Mylius.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 20. Juni 1888.

Apparate. A. Thomas in Chemnitz. Verfahren zur Herstellung von Zellen für galvanische Batterien. (D. P. 43620 vom 28. Juni 1887, Kl. 21.) Die Zellen zur Aufnahme der Zinkelektroden werden in der Weise hergestellt, dass über die Zinkelektrode und über zwei auf diese zu beiden Seiten gelegte dünne Glasplatten ein Streifen Gaze gewickelt und am untern Ende umgelegt wird. Das Ganze wird hierauf in eine Leimlösung eingetaucht, wodurch sich die Maschen der Gaze schliessen. Nach Entfernung der Zinkelektrode und der Glasplatten wird der so erhaltene Beutel in eine Bichromatlösung getaucht und dann dem Licht ausgesetzt, um die Leimschicht unlöslich zu machen. Bei Verwendung solcher Zellen soll der innere Widerstand des Elementes vermindert werden.

Metalloïde. V. J. Ragosine und P. S. Dworkowitsch in Moskau, Russland. Neuerung bei dem Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. (D. P. 43453 vom 13. September 1887, Kl. 12.) Die in grossen Mengen bei der Reinigung von Naphta durch Schwefelsäure resultirenden sauren Rückstände, welche bis 90 pCt. freie Säure enthalten, werden mit Metalloxyden, besonders Eisenoxyd, versetzt. Die beim Vermischen eintretende Reactionswärme lässt einen grossen Theil des Wassers verdampfen, nöthigenfalls muss sogar gekühlt werden, da schon bei ca. 150° die Abspaltung von Anhydrid beginnt. Der erhaltenen festen Masse können durch Behandlung mit leichten Petroleumkohlenwasserstoffen zunächst die Harze entzogen werden, doch wirken dieselben bei der niedrigen Zersetzungstemperatur des Eisenoxydsulfats auf letsteres nicht reducirend ein, so dass ihre Entfernung nicht unbedingt erforderlich ist. Die zerkleinerte Masse wird sodann getrocknet und in einem Zersetzungsofen bei 300—500° erhitzt. Derselbe besitzt einen flachen Herd, welcher von einem möglichst flachen Gewölbe überspannt ist und auf dem das getrocknete Sulfat ausgebreitet wird. Die Feuergase umspülen den geschlossenen Herd und dienen noch zum Vortrocknen des Sulfates, welches sich in einer auf dem Deckel des Ofens aufgesetzten Pfanne befindet. Um die Zersetzung des Sulfates

zu erleichtern, wird getrocknete Luft durch Düsen in den Zersetzungsraum eingeblasen oder eingesaugt, in Folge dessen die schweren und trägen Anhydriddämpfe leicht durch das Abzugsrohr in die Vorlagen abgeführt werden.

Metalle. Cl. Th. J. Vautin in Saint-Kilda, Victoria. Neuerung in dem Verfahren der Goldgewinnung mittelst Chlors. (D. P. 43232 vom 29. Mai 1887, Kl. 40.) Das Verfahren bezweckt eine Ersparniss an Chlor. Es ist bekannt, dass die Reagentien, welche zur Extraction des Chlors aus seinen Erzen dienen, schneller wirken, wenn dieselben unter höherem Drucke zur Verwendung gelangen, was besonders für das Chlor gilt. Zur Erzielung dieses höheren Druckes wurde bisher das Chlor in erheblich grösseren Mengen eingeführt, als zur Bildung der Goldchlorverbindungen erforderlich ist; es dient dieser Chlorüberschuss eben nur zur Erzeugung des höheren Druckes und ist sonst nutzlos. Bei dem neuen Verfahren wird nun an Stelle dieses Ueberschusses an Chlor gepresste Luft in den Behälter eingeführt, in welchem die Behandlung des goldhaltigen Materials erfolgt, wobei leicht ein Druck von 4 Atmosphären erreicht werden kann. — Zur Gewinnung des Goldes aus der auf diese Weise erzeugten Goldlösung werden Holzkohlenfilter in Wannen- oder in Säulenform, am zweckmässigsten aus Steingut verfertigt, verwendet. Die Füllung der Filter muss Stücken- und nicht Staubkohle sein. In diese Filter wird die Goldlösung eingebracht; das Gold soll sich schnell abscheiden und auf der Kohle ablagern, aus welcher es durch Verbrennen derselben gewonnen wird.

Alkalien. C. Huggenberg in Chemnitz. Verfahren zur Darstellung von Nitriten der Alkalien und alkalischen Erden unter gleichzeitiger Gewinnung der Chromate, Manganate und Arseniate derselben. (D. P. 43690 vom 30. September 1887, Kl. 12.) Salpetersaure Salze werden mit Basen, welche die entstehenden Sauerstoffsäuren der genannten Elemente (Chrom, Mangan und Arsen) zu binden vermögen, und den entsprechenden niederen Oxydationsstufen der letzteren zusammen einer geeigneten höheren Temperatur ausgesetzt. Bei diesem Process müssen die salpetersauren Salze mindestens in einer solchen Menge vorhanden sein, dass einem Molekül des Nitrates nur 1 Atom Sauerstoff entzogen zu werden braucht, um die zur Oxydation nöthige Sauerstoffmenge zu liefern, dass also der Reductionsprocess des Nitrates bei der Nitritbildung stehen bleibt und nicht bis zur Bildung der freien Base des betreffenden Nitrates fortschreitet. Durch Anwendung solcher Basen, welche mit den gebildeten Säuren des Chroms, Mangans und Arsens unlösliche Salze geben, gelingt die Trennung der gebildeten Producte

besonders leicht. Zur Erläuterung des Verfahrens diene das folgende Beispiel der Gewinnung von Kalium- bezw. Natriumnitrit bei der Herstellung eines Manganates bezw. eines Permanganates: Werden Bariumhydroxyd, Mangansuperoxyd und salpetersaures Natrium bezw. Kalium in dem der nachfolgenden Gleichung entsprechenden Verhältniss zusammengeschmolzen, so entsteht Kalium- bezw. Natriumnitrit und Bariumpermanganat:

$$Ba(OH)_2 + MnO_2 + NaNO_3$$
$$= NaNO_2 + BaMnO_4 + H_2O.$$

Zweckmässig wird stets ein Ueberschuss von Nitrat angewendet, um die Schmelze nicht zu zähflüssig zu machen und um einer vollständigen Ueberführung in Manganat sicher zu sein. Durch Auslaugen der grünen Schmelze mit Wasser löst sich das salpetrigsaure Natrium und unzersetzte Nitrat, welche nach der Filtration durch eingeleitete Kohlensäure von etwa gelöstem Baryumhydroxyd befreit werden. Bei dem darauf folgenden Eindampfen lässt sich durch fractionirte Krystallisation das Nitrat vom Nitrit trennen und letzteres somit leicht rein erhalten. Der Salpeter wird zu neuen Schmelzen verwendet. Der ungelöst gebliebene mangansaure Baryt kann als schön grüne kalkechte Farbe Verwendung finden, auch lässt er sich leicht in ein Permanganat überführen. Zu letzterem Zwecke wird das Bariummanganat mit einer Lösung von Alkalicarbonat unter Einleiten von Kohlensäure gekocht, wobei eine Lösung von Alkalipermanganat und ein Niederschlag von Bariumcarbonat mit Mangansuperoxyd enthalten wird. Das Bariumcarbonat wird durch Glühen im Wasserdampfstrom wieder in Bariumhydrat verwandelt und kann von neuem dem Process zugeführt werden. In analoger Weise geschieht die Gewinnung von Nitriten bei der Herstellung eines Chromates und eines Arseniates.

Farbstoffe. Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen aus Tetrazodiphenylsalzen oder Tetrazoditolylsalzen. (D. P. 43493 vom 23. April 1887. Zusatz zum Patent 40954 [1]) vom 28. Januar 1886, Kl. 22.) Auch die α-Naphtoldisulfosäure des Patentes 40571 [2]) bildet, wie die im Hauptpatent genannten Verbindungen, mit Tetrazodiphenyl und Tetrazoditolyl Zwischenproducte, welche zur weiteren Combination mit Aminen oder Phenolen befähigt sind. Diese Zwischenproducte werden durch Einwirkung einer Lösung von salzsaurem Tetrazodiphenyl aus 18.4 kg Benzidin bezw. von salzsaurem Tetrazoditolyl aus 21.4 kg o-Tolidin auf eine alkalische oder essigsaure Lösung von 34.8 kg α-Naphtol-

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 71.
[2]) Diese Berichte XX, 3, 667.

disulfosäure des Patentes 40571 dargestellt, wobei sie sich als braungefärbte krystallinische Niederschläge abscheiden. Dieselben liefern bei der Einwirkung auf alkalische Lösungen von Phenolen Azofarbstoffe, welche Baumwolle direct im Seifenbade färben. Bei der Anwendung von 9.4 kg Phenol, 14.4 kg α-Naphtol, 24.6 kg α-naphtolmonosulfosaurem Natrium oder 34.8 kg β-naphtoldisulfosaurem Natrium ergeben sich folgende Nüancen:

	Tetrazodiphenyl	Tetrazoditolyl
Phenol:	bläulichroth	rothbraun
α-Naphtol:	blauviolett	rothviolett
α-Naphtolmonosulfosäure:	violett	blauviolett
β-Naphtoldisulfosäure R:	blau	blau.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von rothen, violetten und blauen Azofarbstoffen aus der Tetrazoverbindung der Orthodiamidodiphensäure. (D. P. 43524 vom 28. October 1887, Kl. 22.) Die *o*-Diamidodiphensäure wird durch eine Vereinfachung der von P. Griess[1]) beschriebenen Methode wie folgt dargestellt. Ungefähr gleiche Gewichtstheile *o*-Nitrobenzoësäure, Natronlauge von 40° B. und Wasser werden auf 100° C. erhitzt. Dann wird eine der angewendeten Nitrobenzoësäure ungefähr gleiche Gewichtsmenge Zinkstaub nach und nach zugesetzt und mit dem Erhitzen fortgefahren, bis eine mit Wasser aufgekochte Probe eine farblose Lösung giebt. Die reducirte Masse wird darauf in überschüssige Salzsäure eingetragen und aufgekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich die *o*-Diamidodiphensäure in Form ihrer salzsauren Verbindung nahezu vollständig ab. Durch Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Essigsäure wird dieselbe gereinigt. Die Tetrazoverbindung derselben liefert mit je zwei Molekülen der zur Darstellung von Azofarbstoffen gebräuchlichen Phenole, Amine und deren Sulfosäuren eine Reihe von Farbstoffsäuren, welche sämmtlich durch die Eigenschaft ausgezeichnet sind, vegetabilische Faser im schwach alkalischen Bade ohne Mitwirkung von Beizen zu färben. Die Einwirkung der Tetrazodiphensäure auf die genannten Componenten geschieht auffallend langsam und ist in einigen Fällen erst im Laufe einer Woche beendet. Von den entsprechenden Derivaten der *m*-Diamidodiphensäure unterscheiden sie sich durch die grössere Intensität und meist blauere Nüance ihrer Färbungen. Beschrieben werden folgende Farbstoffcombinationen:

1. α-Naphtylamin. In Alkalien löslicher Farbstoff färbt vegetabilische Fasern im alkalischen Bade roth; beim Waschen wird die

[1]) Diese Berichte VII, 1609 u. ff.

Färbung violett und nach dem Trocknen in säurefreier Atmosphäre blau, welches sich äusserst satt ausfärben lässt. Der entsprechende Farbstoff aus der *m*-Diamidodiphensäure färbt unter denselben Bedingungen eine braune Nüance.

2. *β*-Naphtylamin. In Alkalien löslicher Farbstoff färbt vegetabilische Fasern bläulich-roth, die Färbung verändert sich nur wenig beim Waschen und Trocknen. Der entsprechende Farbstoff der Metasäure färbt ein wenig intensives Gelbroth.

3. Monosulfosäuren des *β*-Naphtylamins. Durch Anwendung der in Alkohol löslichen Fraction des nach dem Verfahren des Patentes 20760 [1]) dargestellten *β*-naphtylaminsulfosauren Natriums erhält man einen die Baumwollenfaser roth färbenden Farbstoff. Die der Schäffer'schen *β*-Naphtolmonosulfosäure entsprechende *β*-Naphtylaminsulfosäure liefert einen Farbstoff von bläulicherer Nüance. Aus der *m*-Säure entstehen in gleicher Weise nur orangegelbe Farbstoffe.

4. *α*-Naphtol-*α*-monosulfosäure färbt vegetabilische Fasern im alkalischen Bade intensiv blauviolett. Der entsprechende Farbstoff aus der *m*-Säure färbt ein mageres Carmoisinroth.

5. *β*-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer). Violetter Farbstoff. Der Farbstoff der *m*-Säure färbt ein wenig intensives Roth.

Organische Verbindungen. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Ortho-Nitrophenol. (D. P. 43515 vom 25. Juni 1887, Kl. 22.) Zur Darstellung von *o*-Nitrophenol, welches frei von *p*-Nitrophenol ist, wird *p*-Phenolsulfosäure [2]) nitrirt und die gebildete Nitrosulfosäure nach der von Armstrong [3]) und Kelbe [4]) für die Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe mitgetheilten, aber auf Nitrophenolsulfosäure bisher nicht angewendeten Methode durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf bei etwa 150° C. in Ortho-Nitrophenol umgewandelt.

Gährungsgewerbe. M. Haumüller in Worms. Verfahren zur Vorbereitung des Malzes für die Herstellung von Farbmalz. (D. P. 43641 vom 25. October 1887, Kl. 6.) Das gedarrte Malz wird durch wiederholtes Anfeuchten mit Wasser gesättigt und zur Verzuckerung mehrere Stunden lang auf etwa 60° C. erhalten, worauf dann erst die bekannte Farbmalzröstung erfolgt.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 448.

[2]) Kekulé, diese Berichte II, 330.

[3]) Diese Berichte XVI, 2750.

[4]) Diese Berichte XIX, 92.

Nahrungsmittel. P. Fr. Pallas in Dresden. Verfahren zur Herstellung von Viehfutterkuchen. (D. P. 43672 vom 2. December 1887. Zusatz zum Patent 41970[1]) vom 8. Mai 1887, Kl. 53.) Nach diesem Zusatz kann das Malz bei der Herstellung des im Hauptpatent beschriebenen Viehfutterkuchens anstatt als Absud auch in fester, in geschrotenem und ungeschrotenem Zustande, gekörnt oder gepulvert, aus beliebigen Getreidearten hergestellt, verwendet werden. Der dort angegebene Zusatz von Hafer- oder Gerstenmehl und Häcksel kann anstatt dessen aus allen Getreidesorten oder deren Producten, aus Rüben und anderen Feldfrüchten bestehen. Dem gebildeten Teig soll ferner anstatt durch Backen auch durch Anwendung mechanischer oder chemischer Hülfsmittel die Feuchtigkeit behufs seiner Conservirung entzogen werden.

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 206.

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

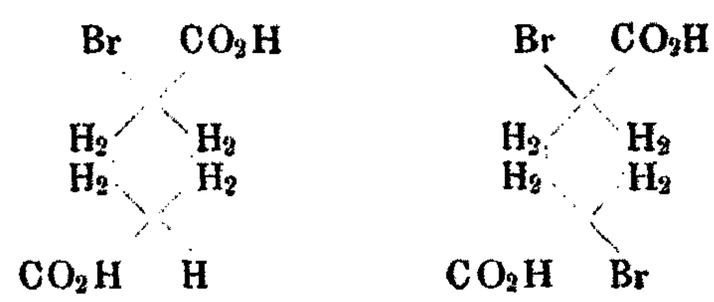
Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

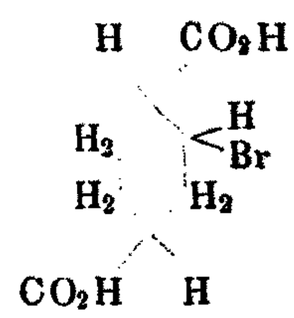
Ueber die Constitution des Benzols; erste Abhandlung von A. Baeyer (*Ann. Chem.* 245, 103—190). In der vorliegenden Abhandlung werden ausführlich die Ergebnisse einer Untersuchung über die Reductionsproducte der Terephtalsäure beschrieben, von welcher bereits früher in *diesen Berichten* XIX, 1803—1810 vorläufig Mittheilung gemacht wurde. Ein theoretischer Theil ist dem experimentellen vorausgeschickt, worin der Verfasser, gestützt auf das vermehrte Beobachtungsmaterial, seine Ansichten über die Constitution des Benzols eingehend entwickelt. Frühere Untersuchungen hatten gelehrt (vergl. *diese Berichte* XIX, 1797 ff.), dass aus Derivaten des Hexamethylens solche des Benzols entstehen können (Ueberführung des Succinylobernsteinsäureäthers in Dioxyterephtalsäureäther und Terephtalsäure, Bildung des Phloroglucintricarbonsäureäthers durch Condensation des Natriummalonsäureäthers), und ferner, dass alle diejenigen Substituenten, welche in dem Hexamethylenderivat Parastellung gegeneinander einnehmen, nach der Umwandlung in ein Benzolderivat sich wieder in Parastellung vorfinden. Die letztere Thatsache erscheint unverträglich mit der sogenannten Prismenformel des Benzols. Alle andern Constitutionsformeln aber, welche den sonstigen Eigenschaften des Benzols genügen können, zeigen einen Ring aus sechs Kohlenstoffatomen, der durch Sättigung mit Wasserstoff nothwendig in Hexamethylen übergehen muss. Dadurch ist bewiesen, dass Hexahydrobenzol mit Hexamethylen identisch ist. Es bleibt nun noch die Aufgabe, über die Verwendung der vierten Valenz der Kohlenstoffatome, welche nicht zur Ringschliessung oder zur Bindung von Wasserstoff dient, sicheren Aufschluss zu gewinnen. Zu diesem Zweck wurden die Reductionsproducte der Terephtalsäure untersucht.

Die Terephtalsäure wird durch Zufuhr von Wasserstoff unter geeigneten Umständen successive in Di-, Tetra- und Hexahydroterephtal-

säure verwandelt werden. Die Hexahydrosäure ist nach dem Gesagten als Hexamethylenparadicarbonsäure aufzufassen, und dieser Auffassung entsprechend verhält sie sich genau wie eine gesättigte Säure der Fettreihe. Sie wird von Permanganat in der Kälte nicht angegriffen. (Durch eine besondere Versuchsreihe zeigt der Verfasser, dass sich das Verhalten gegen Permanganat in alkalischer Lösung als sicheres Merkmal verwerthen lässt, um offene oder ringförmig geschlossene ungesättigte Säuren von offenen oder ringförmig geschlossenen gesättigten, sowie von den Carbonsäuren des Benzols und ähnlichen Gebilden zu unterscheiden.) Ferner wirkt Brom erst in der Wärme und dann substituirend auf die Hexahydrosäure ein, ohne Sprengung des Ringes. Die Substitutionsproducte verhalten sich gleichfalls in jeder Hinsicht wie gesättigte Säuren. Darnach ist anzunehmen, dass auch die Stellung der eingetretenen Bromatome dieselbe sein werde, wie nach allen Erfahrungen in den gebromten gesättigten Fettsäuren. Die Bromatome werden an diejenigen Kohlenstoffatome treten, welche das Carboxyl gebunden halten. Die Constitution der durch Einwirkung von Brom entstandenen Mono- und Dibromhexahydrosäure wird also durch die Formeln dargestellt:

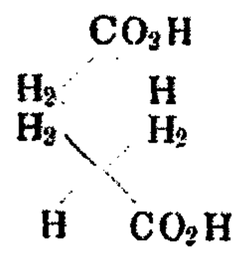


Eine zweite Monobromhexahydrosäure erhält man durch Addition von Bromwasserstoff zu der Tetrahydrosäure. Dieselbe ist stellungsisomer mit der durch Substitution gewonnenen, da sie bei weiterer Behandlung mit Brom eine ganz verschiedene Dibromhydrosäure liefert. Da es nur zwei stellungsisomere Monobromsäuren geben kann, so kommt dem Hydrobromid die Formel zu:



Aus beiden Monobromsäuren entsteht nun bei der Behandlung mit alkoholischem Kali eine und dieselbe Tetrahydrosäure, welche

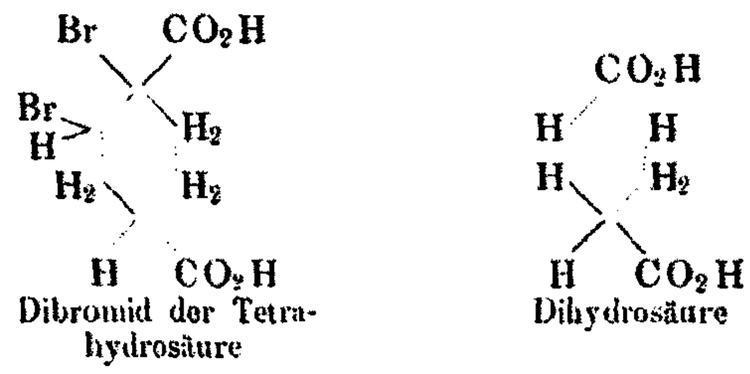
identisch ist mit der aus Terephtalsäure durch Reduction erhaltenen. Nach diesen Thatsachen wäre zweifellos zu schliessen, dass die Constitution der Tetrahydrosäure die Formel



ausgedrückt wird, wenn man es mit Säuren der Fettreihe zu thun hätte. Wegen der ringförmigen Structur aber bleibt im vorliegenden Falle die Möglichkeit offen, dass statt der doppelten Bindung benachbarter Kohlenstoffatome Para- oder Metabindung eintrete. Die Metabindung gilt indessen allgemein als unwahrscheinlich, und bezüglich der Parabindung führt der Verfasser mehrere Thatsachen an, welche beweisen, dass dazu keine Neigung besteht, wo sie möglich wäre. Behandelt man z. B. die oben erwähnte $\alpha\alpha'$-Dibromhexahydrosäure mit Zinkstaub und Eisessig, so werden die beiden Bromatome, welche in Parastellung stehen, nicht einfach herausgenommen, sondern durch Wasserstoff ersetzt. Das Bromadditionsproduct der Tetrahydrosäure dagegen spaltet bei gleicher Behandlung das Brom ab und geht wieder in die Tetrahydrosäure über. Daraus geht gleichfalls hervor, dass die Bromatome nicht in Parastellung angelagert worden sind. Das Verhalten dieser Säuren entspricht vollständig dem der zweifach gebromten gesättigten Fettsäuren. Die obige Formel für die Tetrahydrosäure bleibt demnach die wahrscheinlichste.

Die Dihydrosäure verhält sich nun entsprechend wie eine ungesättigte Säure mit zwei Aethylenverbindungen. Sie nimmt zwei Moleküle Bromwasserstoff auf und liefert eine gesättigte Säure, welche beim Behandeln mit Alkalien wieder in die Dihydrosäure zurückverwandelt wird. Der Aether der Säure addirt Brom, wodurch zunächst ein Dibromid erhalten wird, aus welchem Zinkstaub und Eisessig die ursprüngliche Verbindung regeneriren, welches aber andererseits noch wie eine ungesättigte Verbindung durch Permanganat zerstört wird, und weiter Brom aufnehmen kann. Dabei entsteht allerdings kein Tetrabromid, sondern der Lactonäther, welcher aus dem zu erwartenden Bromid durch Abspaltung von CH_3Br sich ableitet. Durch Zinkstaub und Eisessig wird derselbe in die Aethersäure der Dihydrosäure übergeführt. Ueber die Existenz von zwei Aethylenbindungen in der Dihydrosäure kann hiernach kein Zweifel sein. — Nun erhält man aus dem Dibromid der Tetrahydrosäure beim Kochen mit wässriger Natronlauge eine Dihydrosäure, welche mit der aus

Terephtalsäure durch Reduction gewonnenen identisch ist. Dadurch ist die Constitution auch dieser Säure bestimmt:



Dibromid der Tetrahydrosäure — Dihydrosäure

Sie enthält die beiden Doppelbindungen zwischen dem 1. und 2., und zwischen dem 5. und 6. Kohlenstoffatom des Hexamethylenringes $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure nach der Bezeichnung, die der Verfasser vorschlägt). Gegen eine andere Auffassung spricht, wie bei der Tetrahydrosäure, die Thatsache, dass keine Neigung zu Parabindung bei Abspaltung von Brom besteht.

Das Dibromid der Dihydrosäure wird durch Alkalien in Terephtalsäure verwandelt. Diese Verwandlung entspricht scheinbar vollständig dem Uebergang von dem Dibromid der Tetrahydrosäure zu der Dihydrosäure. Trotzdem darf aber der Mechanismus der Reaction nicht in gleich einfacher Weise aufgefasst werden. Nach der obigen Formel der Dihydrosäure muss das Dibromid derselben die beiden durch Addition aufgenommenen Bromatome an benachbarten Kohlenstoffatomen, entweder an 1 und 2, oder an 5 und 6, enthalten. Bei dieser Constitution müsste aber die Abspaltung von einem Molekül Bromwasserstoff zu einer Monobromdihydrosäure führen, welche zweifellos sehr beständig wäre. Es gelang jedoch auf keine Weise ein solches Zwischenproduct zu erhalten. Zudem erscheint es unmöglich, wenn in der ersten Phase der Reaction jene Monobromsäure gebildet würde, daraus durch weitere Abspaltung von Bromwasserstoff zur Terephtalsäure zu gelangen. Denn in der Monobromsäure müsste das Brom, wie man sich leicht überzeugt, an ein Kohlenstoffatom gebunden sein, an welchem bereits drei Valenzen durch Kohlenstoff gesättigt sind.

Aus diesen Gründen schliesst der Verfasser, dass die Abspaltung des Bromwasserstoffs im jetzigen Falle von vornherein einen andern Verlauf nimmt. Es müssen beide Bromatome gleichzeitig, zusammen mit ferner stehenden Wasserstoffatomen austreten. Dann aber ist es unwahrscheinlich, dass sich drei gewöhnliche Doppelbindungen bilden, wie in dem Kekulé'schen Benzolschema, ebenso unwahrscheinlich aber auch aus andern Gründen, dass Para- oder Metabindungen entstehen. Der Verfasser kommt vielmehr zur Ansicht, dass die Constitution der Terephtalsäure durch keine der bisher vorgeschlagenen

Formeln richtig ausgedrückt werde. In dieser Ansicht bestärkt ihn weiter die Vergleichung der Terephtalsäure mit der Di- und Tetrahydrosäure in Bezug auf die Festigkeit der Bindungen. Die Terephtalsäure ist im höchsten Grade beständig, während die Hydrosäuren durchaus den unbeständigen Charakter der ungesättigten Fettsäuren an sich tragen. Die Dihydrosäure mit zwei Doppelbindungen wird von Permanganat schneller oxydirt als die Tetrahydrosäure mit einer Doppelbindung, während die Terephtalsäure in der Kälte gar nicht angegriffen wird. Man kann daher in der Terephtalsäure nicht drei Doppelbindungen im gewöhnlichen Sinne annehmen. Noch weniger ist die spätere Ansicht Kekulé's zulässig, wonach die Doppelbindungen oscillirend bald nach der einen, bald nach der andern Seite geschlossen werden sollten, denn bei solchem Zustande müsste man jedenfalls eine noch leichter angreifbare Verbindung erwarten. — Die Claus'sche sogenannte Diagonalformel könnte die Eigenschaften der Terephtalsäure erklären, wenn man die Annahme hinzufügen würde, dass die diagonalen Bindungen in Bezug auf ihre Festigkeit in der Mitte stehen zwischen den doppelten und den gewöhnlichen einfachen Bindungen. Allein die Constitution der Hydrosäuren ist in keiner Weise mit dieser Formel zu vereinigen, daher auch sie verworfen wird.

Allen Anforderungen an eine Benzolformel kann man nach der Ansicht des Verfassers nur dadurch genügen, dass man sich die vierte Valenz der sechs Kohlenstoffatome überhaupt nicht in gewöhnlichem Sinne gesättigt denkt, d. h., dass man annimmt, der Kohlenstoff wirke eigentlich dreiwerthig. Die Schwierigkeiten, welche dieser Annahme entgegenstehen, glaubt der Verfasser durch die Heranziehung räumlicher und mechanischer Vorstellungen beseitigen zu können. Er denkt sich die zum Ringe verbundenen Atome in Folge der Anziehung der freien Valenzen so gedreht, dass die Richtung jener Valenzen nach innen zu in die Ebene des Ringes fällt. Bei dieser Lage erscheinen die Valenzen gegen chemische Angriffe geschützt, vielleicht, weil das Eindringen fremder Atome in das Innere des Ringes erschwert ist, vielleicht auch aus andern bisher unbekannten Gründen. Auf solche Art erklärt sich die grosse Beständigkeit der Benzolbindung. — Die ringbildenden Valenzen sind bei diesem Zustande aus ihrer normalen Lage abgelenkt, wodurch eine Spannung entsteht (vergl. die früher entwickelten Ansichten des Verfassers, *diese Berichte* XVIII, 674, 2269), welche den Ring zu erweitern strebt. Zwischen dieser Spannung und zwischen den Anziehungen der freien Valenzen, welche nach dem Mittelpunkte des Moleküls hinstreben, besteht in den eigentlichen Benzolderivaten Gleichgewicht. Wird dieses Gleichgewicht durch chemische Eingriffe aufgehoben, so erweitert sich der Ring, und dann erst schliessen diejenigen Valenzen, welche ungesättigt bleiben,

Doppelbindungen, deren gegenseitige Stellung von der Natur des störenden Eingriffes abhängt. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Phloroglucin z. B. werden alle sechs Valenzen gesättigt; es bildet sich ein Derivat des Hexamethylens (Triisonitrosohexamethylen). Bei der Bildung der Dihydroterephtalsäure oder des Chinons dagegen entstehen je zwei Doppelbindungen, in verschiedener gegenseitiger Lage. Im ersten Falle werden zwei an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden, im andern Falle zwei gegenüberliegende durch Sauerstoff gesättigt.

An die entwickelte Formel, welche der Verfasser die »centrische Formel des Benzols« nennt, knüpft sich nun aber noch eine weitere Frage. Durch ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome können bekanntlich, ebenso wie durch Doppelbindung, geometrische Isomerien veranlasst werden, nach Art der Isomerie zwischen Maleïn- und Fumarsäure, gemäss der Auffassung von Wislicenus und van't Hoff. Denn die beiden Valenzen eines jeden Kohlenstoffatoms, welche zur Ringbindung nicht verwendet werden, lassen sich geometrisch von einander unterscheiden; man kann sie als obere und als untere bezeichnen, wenn man sich die Ebene des Ringes horizontal denkt. Es kann deshalb gefragt werden, ob bei der Entstehung des Benzols aus Hexamethylen die oberen oder die unteren Valenzen mit Wasserstoff gesättigt bleiben. Die Untersuchung der Reductionsproducte der Terephtalsäure hat nun mehrere Isomeriefälle kennen gelehrt, welche sich in der angegebenen Weise deuten lassen. Die Hexahydroterephtalsäure, sowie deren Mono- und Dibromderivate, und ebenso das Hydrobromid der Tetrahydrosäure sind in zwei Modificationen erhalten worden, die sich in ganz ähnlicher Weise von einander unterscheiden wie die Fumarsäure und die Maleïnsäure. Dies ist namentlich von den Hexahydrosäuren nachgewiesen. Die eine ist in Wasser schwer löslich, sublimirt beim Erhitzen, krystallisirt in kurzen Prismen, kurz sie ist der Fumarsäure täuschend ähnlich, während die andere, ein vollständiges Ebenbild der Maleïnsäure, in Wasser leicht löslich ist, bei 160° schon schmilzt und aus Wasser in grossen Krystallen sich ausscheidet. Die »maleïnoïde« Form erweist sich überdies als die weniger beständige, da sie beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° in die »fumaroïde« Form übergeht. — Ausserdem verwandelt sich bei jeder Substitution an demjenigen Kohlenstoff, welcher die Carboxyle gebunden hält, jede der beiden Formen zum Theil in die andere. Chemische Veränderungen an andern Kohlenstoffen bewirken dagegen keine solche Umwandlung. Der Verfasser bemerkt, dass diese Umlagerungen nicht leicht in der Weise erklärt werden können, wie Wislicenus die Uebergänge zwischen Maleïnsäure und Fumarsäure erklärt hat. Man kann nicht wohl annehmen, dass sich der Kohlenstoffring vorübergehend öffne,

um eine Drehung der Atome zu gestatten. Vielmehr scheint es, als ob die sämmtlichen an ein Kohlenstoffatom gebundenen Bestandtheile ihren Platz wechseln können, sobald irgend ein chemischer Angriff an diesem Kohlenstoffatom erfolgt. Diese Vorstellung ist wahrscheinlich auch auf den Fall der Fumar- und Maleïnsäure auszudehnen. — Wie dem aber auch sei, diese Zweifel beeinträchtigen nicht den Schluss, dass in der »fumaroïden« Modification der Hexahydrosäure, wie in der Fumarsäure selbst, die beiden Carboxyle auf entgegengesetzten Seiten, in der »maleïnoïden« Form dagegen auf derselben Seite der Ringebene sich befinden. — Nun sind auch von der Hydromellitsäure zwei analoge Modificationen bekannt. Die eine, welche syrupartig und leichtlöslich in Wasser ist, verwandelt sich beim Erhitzen mit Salzsäure in die andere, schwer lösliche, gut krystallisirende. Die erstere ist also die »maleïnoïde« Form, welche vermuthlich die sämmtlichen Carboxyle auf einer Seite der Ringebene enthält. Diese Form wird aber stets zuerst erhalten bei der directen Reduction der Mellithsäure. In der Mellithsäure müssen daher auch die Carboxyle alle nach einer Seite der Ringebene gerichtet sein, und da sich die Mellithsäure unmittelbar von dem Benzol ableitet, so gilt derselbe Schluss für die Wasserstoffatome des Benzols. Denn die Erfahrung spricht nicht dafür, dass bei den eigentlichen Benzolderivaten geometrische Isomerien der besprochenen Art existiren können. Horstmann.

Ueber Liebreich's todten Raum bei chemischen Reactionen, von R. Gartenmeister (*Ann. Chem. Pharm.* 245, 230). Es wird gezeigt, dass zur Erklärung der von O. Liebreich beschriebenen Erscheinungen (*Sitzungsber. der Berl. Akademie* 1886, 959) keine neuen Annahmen nothwendig sind. Horstmann.

Untersuchungen zur Bestimmung der räumlichen Atomlagerung; erste Abhandlung: Beiträge zur Geschichte der Fumar- und Maleïnsäure von J. Wislicenus (*Ann. Chem. Pharm.* 246, 53). Mit den theoretischen Ansichten des Verfassers über die Umwandlungen in der Fumar- und Maleïnsäuregruppe (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 448) schienen zwei ältere Angaben im Widerspruch. Durch die erneute Untersuchung konnten aber die betreffenden Erscheinungen in vollem Einklang mit der Theorie aufgeklärt werden. Durch Einwirkung von Brom auf Maleïnsäure in Gegenwart von Wasser entsteht Fumarsäure, wie der Verfasser bestätigt fand. Diese Thatsache wäre für die Theorie unerklärlich, wenn nicht noch andere Producte der Reaction in Betracht kämen. In der von der abgeschiedenen Fumarsäure abfiltrirten Flüssigkeit liessen sich auch in der That beträchtliche Mengen Bromwasserstoff, und daneben Bromfumarsäure nachweisen, was bei der früheren Untersuchung von

Petri übersehen worden war. Die genannten Verbindungen entstehen durch Zersetzung der Isodibrombernsteinsäure, welche durch directe Addition von Brom an Maleïnsäure sich bildet. Jene Zersetzung geht bekanntlich beim Kochen leicht von statten; der Verfasser konnte aber durch besondere Versuche zeigen, dass sie auch bei gewöhnlichen Temperaturen, wenn auch langsamer, vor sich geht. Das Auftreten von Fumarsäure erklärt sich darnach einfach durch die Einwirkung des Bromwasserstoffs auf die Maleïnsäure; die Umwandlung ist bekannt und mit der Theorie im Einklang (*diese Berichte* XX, Ref. 450).

Im vollen Widerspruch mit der Theorie erscheint ferner die vom Verfasser gleichfalls bestätigte Thatsache, dass durch Einwirkung von Brom auf Acetylendicarbonsäure Dibromfumarsäure entsteht, während man Dibrommaleïnsäure erwarten sollte. Aber auch in diesem Falle lehren die aufgefundenen Nebenproducte, dass die Reaction complicirter verläuft als angenommen wurde, und dass sie befriedigend erklärt werden kann. Es fanden sich neben Dibromfumarsäure reichlich Monobromfumarsäure und Bromwasserstoff, ferner nicht unbeträchtliche Mengen von Kohlensäure und Oxalsäure, und endlich auch Spuren von Monobrommaleïnsäure und von der erwarteten Dibrommaleïnsäure. Die Gegenwart von Bromwasserstoff macht wieder den Verlauf der Reaction verständlich; dieselbe muss sich mit der Acetylendicarbonsäure zu Monobrommaleïnsäure verbinden und diese weiter in Bromfumarsäure verwandeln. Letztere beiden Säuren können aber mit Brom zu Tribrombernsteinsäure sich verbinden und daraus entsteht wahrscheinlich durch Verlust von Bromwasserstoff die Dibrommaleïnsäure. Versuche über diesen Punkt sind noch nicht abgeschlossen. — Die grosse Menge des gefundenen Bromwasserstoffs kann ursprünglich nur bei der Oxydation der Acetylendicarbonsäure zu Kohlensäure und Oxalsäure durch Brom unter Mitwirkung des Wassers entstanden sein. Die erwähnten Versuche sind nun mit möglichst concentrirter Lösung ausgeführt. Es gelang nicht, das Wasser vollständig von der Reaction auszuschliessen. Daher wurde versucht, bei grosser Verdünnung zu arbeiten. Wenn sich dabei auch im Ganzen mehr Bromwasserstoff bildete, so wurde doch die Wirksamkeit desselben abgeschwächt. Es zeigte sich in der That, dass um so grössere Mengen der von der Theorie erwarteten Dibrommaleïnsäure auftraten, je mehr Wasser bei der Einwirkung des Broms auf Acetylendicarbonsäure zugegen war.

Zur Trennung der verschiedenen Säuren diente öfter die ungleiche Löslichkeit ihrer Baryumsalze. Es wurde bestimmt, dass 100 Theile Wasser bei 16° von den wasserfreien Salzen aufnehmen können:

3.67 Theile bromfumarsaures Baryum,
1.74 » brommaleïnsaures »

59.52 » dibromfumarsaures Baryum,
5.57 » dibrommaleïnsaures »

Schliesslich theilt der Verfasser seine ausführlichen Versuche über die Bildung von Fumar- und Maleïnsäure beim Erhitzen der Aepfelsäure mit. Die Versuche gehen bis zu 230°, wo die Fumarsäure selbst bereits anfängt, in Maleïnsäure überzugehen, und zum Theil verkohlt. Es ergab sich in völliger Uebereinstimmung mit der Theorie (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 452), dass mit steigender Temperatur die Menge der Maleïnsäure, welche aus der minder begünstigten Configuration des Aepfelsäuremoleküls entsteht, stetig zunimmt, dass aber bei der höchsten Temperatur immer noch mehr als die Hälfte der Aepfelsäure in Fumarsäure übergeht. Horstmann.

Untersuchungen über die Anwendung des Rotationsvermögens zum Studium der Verbindungen, welche sich bei der Einwirkung von neutralem Natrium- und Kaliumwolframat auf Weinsäure in wässriger Lösung bilden, von D. Gernez (*Compt. rend.* 106, 1527). Die tabellarischen Zusammenstellungen, aus welchen die Resultate zu entnehmen sind, müssen im Originale nachgesehen werden. Horstmann.

Untersuchung der Kältemischungen mit fester Kohlensäure von L. Cailletet und E. Colardeau (*Compt. rend.* 106, 1631). Mit einem Thermoelemente bestimmt, ergab sich die Temperatur der festen Kohlensäure bei Atmosphärendruck ungefähr gleich —60°, gleichgültig, ob sie zusammengedrückt oder lose war. Im möglichst luftleeren Raum konnte diese Temperatur nicht weiter herabgedrückt werden als bis zu —76°. Ein breiiges Gemisch von Kohlensäure und Aether zeigte dagegen unter gewöhnlichem Druck —77°, und im luftleeren Raum —103°. Die Ursache der Erniedrigung fanden die Verfasser darin, dass die feste Kohlensäure sich in dem flüssigen Aether löst. Die tiefste Temperatur erhält man mit einer Lösung, die mit Kohlensäure gesättigt gehalten wird. Versuche mit andern Flüssigkeiten lehrten, dass die Abkühlung um so geringer ist, je geringer die Löslichkeit der Kohlensäure in der betreffenden Flüssigkeit. Mit Chlormethyl und mit schwefliger Säure gelingt es im luftleeren Raum die Abkühlung so weit zu treiben, dass auch das Lösungsmittel erstarrt. Mit Chloroform tritt dieselbe Erscheinung schon bei gewöhnlichem Druck ein. Horstmann.

Ueber eine Correction, die an den Bestimmungen Regnault's des Gewichtes eines Liters der elementaren Gase anzubringen ist, von J. M. Crafts (*Compt. rend.* 106, 1662). Vor Kurzem hat Lord Rayleigh (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 217) darauf aufmerksam gemacht, dass Regnault bei seinen Gasdichtemessungen eine kleine Correction vernachlässigt hat, die durch die

Compression des luftleeren Ballons durch den äusseren Luftdruck veranlasst wird. Der Verfasser bestätigt nun an einem Ballon, der dem von Regnault angewandten gleicht und wahrscheinlich aus derselben Sendung der Glasfabrik von Choisy-le-Roy stammt, dass jene Correction wirklich den von Lord Rayleigh angenommenen Betrag annähernd erreicht. Er giebt folgende corrigirte Werthe für das Gewicht eines Liters bei 0° und Normalbarometerstand:

Luft	1.29349 g
Stickstoff . . .	1.25647 g
Wasserstoff . .	0.08988 g
Sauerstoff . . .	1.43011 g
Kohlensäure . .	1.97772 g

(Sauerstoff wäre darnach 15.911 mal schwerer als Wasserstoff, und wenn man nach Scott annimmt, dass das Volumverhältniss, nach welchem sich die Gase zu Wasser verbinden, gleich 1.9965 ist, so ergiebt sich das Verhältniss der Atomgewichte gleich 15.939, während neuerdings Lord Rayleigh 15.912, und Cooke und Richards (*Ann. Chem. Journ.* X, 191) mit Berücksichtigung der erwähnten Correction 15.87 fanden. Horstmann.

Messung der Aetherificationsgeschwindigkeit mit Hülfe der elektrischen Leitungsfähigkeiten von Negreano (*Compt. rend.* 106, 1665). Es wird constatirt, dass man mit Hülfe der elektrischen Leitungsfähigkeit den Verlauf der Aetherification verfolgen kann. Horstmann.

Ueber die Azoderivate des Benzols, von P. Petit (*Compt. rend.* 106, 1668). Vermittelst der calorimetrischen Bombe wurden folgende Verbrennungswärmen, bezogen auf ein Formelgewicht bei constantem Volum, bestimmt. Die zu verbrennende Substanz war zum Theil in dünne Collodiumkapseln eingeschlossen, deren Wärmewerth in Abzug gebracht werden konnte.

Oxyazobenzol, $C_{12}H_{10}N_2O$	1529.6 Cal.
Azobenzol, $C_{12}H_{10}N_2$	1555.0 »
Hydrazobenzol, $C_{12}H_{12}N_2$	1598.0 »
Phenylhydrazin flüssig, $C_6H_8N_2$ . .	805.2 »

Die Auflösung des flüssigen Phenylhydrazins in verdünnter Chlorwasserstoffsäure ergab 8.9 Cal. und die Auflösung des festen Chlorhydrats — 5.96 Cal. Horstmann.

Thermische Bildung der Salze des Phenylendiamins; Untersuchung des Paraphenylendiamins von Leo Vignon (*Compt. rend.* 106, 1671). Das Paraphenylendiamin bildet ein krystallisirtes Hydrat von der Zusammensetzung $C_6H_4(NH_2)_2 + 2H_2O$, dessen Lösungswärme — 7.4 Cal., und dessen Hydratationswärme + 3.6 Cal.

beträgt. Die Neutralisation der wässrigen Lösung (1 Mol. Gew. in 10 L Wasser) ergab:

	mit ½ Aeq.	mit 1 Aeq.
Chlorwasserstoff . . .	8.8 Cal.	14.7 Cal.
Essigsäure	7.2 »	8.4 »
Schwefelsäure	9.6 »	19.2 »
Oxalsäure	8.8 »	22.2 »

Die neutralen Salze der beiden letzten Säuren fallen krystallinisch aus. Wo dies nicht der Fall ist, zeigt sich, dass ein volles Aequivalent der Säure bei weitem nicht die doppelte Wärmemenge hervorbringt als ein halbes. Horstmann.

Bestimmung des Moleculargewichtes der Kohlenhydrate von H. T. Brown und G. H. Morris (*Chem. soc. Journ.* 58, 610). Zum Zwecke der Moleculargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode wurden die Gefrierpunkte der wässerigen Lösungen einiger Kohlenhydrate untersucht. Die Resultate bestätigten durchweg die angenommenen Molecularformeln, wie die folgende Zusammenstellung lehrt:

	Moleculargewichte nach der Formel	nach der Gef.-Ern.
Dextrose, $C_6H_{12}O_6$	180	180.2
Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$	342	337.5
Invertzucker, $C_6H_{12}O_6$	180	174.3
Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$	342	322.0
Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$	342	345
Arabinose, $C_5H_{10}O_5$	150	150.3
Rafinose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$	594	528
Manitol, $C_6H_{14}O_6$	182	181.0

Die angeführten Zahlen sind Mittelwerthe aus mehreren übereinstimmenden Beobachtungen mit Lösungen von verschiedener Concentration. Der Rohrzucker wurde durch eine kleine Menge Diastase invertirt und in der gleichen Lösung als Invertzucker untersucht. — Versuche über Stärke, Dextrin und Maltodextrin sind bisher gescheitert, weil bei dem sehr hohen Moleculargewicht, welches diese Stoffe unzweifelhaft besitzen, die Gefrierpunktsbeobachtung mit äusserster Genauigkeit durchgeführt werden muss, um zuverlässige Resultate zu geben. Horstmann.

Die Moleculargewichte von Stickstofftrioxyd und Peroxyd, von W. Ramsay (*Chem. Soc. Journ.* 58, 621). Verfasser hat die Raoult'sche Methode benutzt, um das Moleculargewicht des Stickstoffperoxyds bei gewöhnlicher Temperatur festzustellen. Als Lösungsmittel diente Essigsäure. Die Resultate mit Lösungen, deren Gehalt allmählich im Verhältniss von 1 zu 10 gesteigert wurde,

stimmen alle sehr nahe mit der Formel $N_2O_4 = 92$ überein. Der Verfasser sieht darin eine Bestätigung des Schlusses, der aus den Beobachtungen über die Dampfdichte gezogen werden konnte, dass keine complicirteren Moleküle sich bilden als $2NO_2$. — Versuche mit Stickstofftrioxyd gaben wegen Dissociation keine zuverlässigen Resultate. Horstmann.

Einfluss der Temperatur auf die Zusammensetzung und die Löslichkeit des gewässerten Calciumsulfats und des Calciumhydroxyds, von W. A. Shenstone und J. D. Cundall (*Chem. Soc. Journ.* 53, 544). Das gewässerte Calciumsulfat, $CaSO_4 + 2H_2O$, natürliches und künstlich dargestelltes, verliert sämmtliches Krystallwasser in einem trockenem Luftstrom schon bei 70°, und selbst bei 40° kann eine langsame Entwässerung nachgewiesen werden. Entgegenstehende Angaben erklären sich dadurch, dass die Entwässerung anfänglich viel langsamer fortschreitet als in späteren Stadien. Die abnehmende Löslichkeit des Sulfats kann daher auf einer Dissociation des gelösten Hydrats beruhen. Bei Calciumhydroxyd, dessen abnehmende Löslichkeit von neuem constatirt wurde, scheint diese Erklärung jedoch nicht zulässig, da keine Dissociation bis zu 150° bemerkt wurde. Horstmann

Ueber die specifischen Wärmen einiger Metalle von gewöhnlicher Temperatur bis 320°, von A. Naccari (*Gazz. chim.* 18, 1888, S. 13—31). Untersuchungen über diesen Gegenstand sind schon von Dulong und Petit, von Béede, Byström und neuerdings von Pionchon ausgeführt worden; dieselben sind theils unvollständig, theils mit gewissen Fehlern behaftet. Verfasser beschreibt zunächst den von ihm verwendeten Apparat und die Art der Ausführung seiner Versuche, deren Resultate in Tabellen zusammengestellt sind. Sie wurden in verschiedenen Temperaturintervallen ausgeführt, nämlich bei c. 100°, c. 170°, c. 250° und c. 300° und stets aus einer Reihe von Versuchen das Mittel gewonnen. Aus den gefundenen Zahlen werden unter Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate Formeln aufgestellt, aus welchen dann die wahren specifischen Wärmen bei gewöhnlicher Temperatur und von 50—300° für die folgenden Metalle berechnet werden: Cadmium, Zink, Eisen, Kupfer, Nickel, Antimon, Blei, Aluminium. Dennstedt.

Ueber die Theorie der Flüssigkeiten, von G. P. Grimaldi (*Gazz. chim.* 17, 1887, S. 566—569). Enthält eine Entgegnung auf Ausführungen Konowalow's (*Zeitschr. f. physik. Chemie* I, 550) über die Arbeit des Verfassers »Gleichungen aus der Theorie der Flüssigkeiten«, über welche *diese Berichte* XX Ref., 764, referirt wurde. Dennstedt.

Die relativen Werthe der Atomgewichte von Wasserstoff und Sauerstoff, von Josiah Parsons Cooke und Theodore William Richards (*Americ. Chem. Journ.* 10, 81—111). Die Bestimmung geschah durch Verbrennung reinen Wasserstoffes mittels glühenden Kupferoxydes. Der Wasserstoff, etwa 5 L, wurde in einem Glasballon bis auf 0.1 mg genau gewogen — ein Ballon gleicher Grösse diente als Gegengewicht — und durch einen Strom reinen Stickstoffes verdrängt und über das Kupferoxyd geführt. Drei Versuchsreihen mit je fünf bis sechs Versuchen wurden ausgeführt und für das Atomgewicht des Sauerstoffes folgende Mittelwerthe gefunden: 15.954 (mittlerer Fehler ± 0.0048); 15.953 (± 0.0522); 15.952 (± 0.0035); Mittel sämmtlicher Versuche: 15.953 (± 0.0017). Aus Dumas' Versuchen, bei welchen das Gewicht des Sauerstoffes durch den Gewichtsverlust des Kupferoxydes bestimmt worden ist, berechnet sich bekanntlich der Werth 15.960 (± 0.007). In Verbindung mit Dumas' Arbeit liegt nun eine vollständige Analyse des Wassers vor mit dem höchsten Grade von Genauigkeit, welcher erwartet werden kann:

Sauerstoffgehalt des Wassers nach Dumas	88.864 pCt. (± 0.0044)
Wasserstoffgehalt des Wassers nach Versuchen des Verfassers . . .	11.140 » (± 0.0011)
	100.004 pCt. (± 0.0044).

Schertel.

Ueber die angebliche Dissociation des Zinkoxydes und die Zusammensetzung der Atmosphäre innerhalb eines mit Gas erhitzten Platintiegels, von H. N. Morse und W. M. Burnton (*Americ. Chem. Journ.* 10, 148—153). Gelegentlich einer noch zu veröffentlichenden Arbeit über das Atomgewicht des Zinkes konnten die Verfasser feststellen, dass Zinkoxyd im Muffelofen bis zur Schmelztemperatur des Stahles erhitzt, nicht an Gewicht verliert und dass die Platintiegel, welche das Oxyd enthalten, keine Spur einer Anlauffarbe zeigen, während Platintiegel, welche mit Zinkoxyd beschickt, über einer Gebläselampe oder einem einfachen Bunsenbrenner erhitzt werden, wie bekannt, einen bläulichen Ueberzug aufweisen und stets an Gewicht verlieren. Da die Temperatur der Gasflamme theilweise über der Dissociationstemperatur des Wasserdampfes liegt, so ist die Möglichkeit gegeben, dass Wasserstoff in den Platintiegel hineindiffundire und somit eine Reduction des Zinkoxydes bewirke. Die Verfasser erhitzten eine Platinröhre im äusseren Flammenkegel eines Gasgebläses oder eines Bunsenbrenners und analysirten das in der Röhre befindliche Gasgemisch. Dasselbe war frei von Kohlenoxyd und enthielt Kohlendioxyd nur in Spuren. Dagegen hatte die Luft in der Röhre je nach der Dauer der Erhitzung 48—100 pCt. des Sauer-

stoffes verloren und nach dreistündigem Erhitzen mittels des Gebläses konnte selbst freier Wasserstoff in der Röhre nachgewiesen werden. Da die Platinröhre nur mit dem oxydirenden Theil der Flamme in Berührung kam, so muss der eingedrungene Wasserstoff, welcher den Sauerstoffgehalt verminderte, von der Dissociation des Wassers stammen. Verfasser schliessen aus den Versuchen, dass die Atmosphäre in einem mittels einer Gasflamme erhitzten Platintiegel freien Wassertoff enthalte und vermuthen, dass die oxydirende Wirkung der äusseren Löthrohrflamme weniger von dem Ueberschusse eingeblasenen Sauerstoffes als von dem durch Dissociation des Wasserdampfes frei gewordenen Sauerstoffe herrühre. Schertel.

Ueber gewisse mechanische Eigenschaften der Metalle, betrachtet in Beziehung auf das Mendelejew'sche Gesetz, von W. Chandler Roberts-Austen (*Chem. News* 56, 133). Der Verfasser hat die Veränderungen, welche die Eigenschaften des Goldes durch kleine Mengen anderer Elemente erleiden, festgestellt. Seine Versuche führen ihn zu dem Schluss, dass diejenigen Elemente, deren Atomvolume höher sind als das des Goldes, seine Zähigkeit sehr vermindern, während Silber, welches fast das gleiche Atomvolumen besitzt, dieselbe kaum beeinflusst. Soweit die Versuche reichen, wird die Zähigkeit des Goldes durch kein Metall oder Metalloid verringert, welches eine Stellung an der Basis einer der Schleifen der Meyer'schen Curve inne hat, während andererseits Metalle, die das Gold zerbrechlich machen, höhere Stellen an der Curve einnehmen, als das Gold dies thut. Freund.

Untersuchungen über Ruthenium, ruthensaure und überruthensaure Salze von H. Debray und A. Joly (*Compt. rend.* 106, 1494—1500). Kaliumheptaruthenat $KRuO_4$ wird erhalten, indem man in eine etwa 60° warme Lösung von 60 g Kali in 250 g Wasser allmählich 50 g unter einer Wasserschicht geschmolzene Ueberruthensäure einträgt und die entstandene dunkelgrüne, fast schwarze Lösung nach dem fast völligen Aufhören der Sauerstoffentwickelung in einer verschlossenen Flasche erkalten lässt. Beim Abgiessen der orangeroth gewordenen Flüssigkeit bleibt das gewünschte Salz in schwarzen, grossen Krystallen zurück, welche nach dem Trocknen im Vacuum luftbeständig sind, dem quadratischen System angehören und durch Chlor nach der Gleichung $KRuO_4 + Cl = KCl + RuO_4$ (Ueberruthensäure) zerlegt werden. Aus der orangerothen Mutterlauge (oder auch, indem man 50 g Ueberruthensäure, 70 g Kali und 500 g Wasser wie oben bei 60° aufeinander wirken lässt) scheiden sich beim Verdunsten im trockenen Vacuum metallisch grün schimmernde, in dünner Schicht roth durchscheinende Krystalle aus, welche sofort getrocknet werden müssen, aus der Luft Wasser und Kohlensäure anziehen, dem

orthorhombischen System angehören und aus Kaliumruthenat $K_2RuO_4 + H_2O$ bestehen. Das Salz wird bei 200° wasserfrei, seine Lösung ist dunkelorangeroth und wird beim Verdünnen im geschlossenen Gefässe allmählich dunkelgrün, indem sich Heptaruthenat bildet und schwarzes Ru_2O_5 ausfällt. Die nämliche Zersetzung wird und zwar schneller durch Kohlensäure, verdünnte Säuren, Chlor und Brom hervorgerufen. Umgekehrt geht Kaliumheptaruthenat durch überschüssige Kalilauge unter Sauerstoffentwicklung in Kaliumruthenat über, indem die grüne Farbe in Orangeroth umschlägt. — Natriumheptaruthenat $NaRuO_4 + H_2O$ bildet wenig wasserlösliche, schwarze Krystalle. $BaRuO_4 + H_2O$, eine zinnoberrothe krystallinische Fällung kann aus Chlorbarium und Kaliumruthenat gewonnen werden, ebenso das entsprechende Calcium-, Strontium-, Magnesium- und Silbersalz; dagegen lassen sich die entsprechenden Heptaruthenate auf analogem Wege nicht bereiten. Gabriel.

Ueber die Darstellung krystallisirter Eisenoxydhydrate auf trockenem Wege, von G. Rousseau und J. Bernheim (*Compt. rend.* 106, 1530 — 1532). 1. Werden 2 g bei 100° getrocknetes $Fe_2O_3 . 2H_2O$ mit 15 g Natron im Platintiegel etwa $1^1/_2$ Stunden über dem Bunsenbrenner geschmolzen, so bleiben nach dem Auslaugen der Schmelze braunrothe Nadeln oder Blättchen zurück, welche der Analyse zufolge die Formel $20Fe_2O_3 . 32H_2O . 3Na_2O$ besitzen, also anscheinend auf ein Hydrat $3Fe_2O_3 . 5H_2O$ stimmen, in welchem das Wasser partiell durch Na_2O ersetzt ist. — 2. Erhitzt man die nämliche Mischung auf ca. 1100°, so resultiren violettrothe Lamellen, deren Analyse auf ein Hydrat $Fe_2O_3 . H_2O$ deutet, in welchem H grösstentheils durch Na ersetzt ist (Gehalt an Na_2O = 2.47 pCt.). — 3. Wenn man 2 g $Fe_2O_3 . 3H_2O$ mit 6 g Soda und etwas Kochsalz auf Rothgluth erhitzt, so entstehen schwarze Krystalle, welche als ein Hydrat $5Fe_2O_3 . 7H_2O$ aufzufassen sind, in welchem H_2O theilweise durch Na_2O ersetzt ist (Na_2O-Gehalt = 2.9 — 2.72 pCt.). 4. Beim Erhitzen von Eisensulfat mit Kochsalz wurden Blätter erhalten; selbige bestehen aus $2Fe_2O_3 . H_2O$, in welches für H_2O theilweise Na_2O (Na_2O-Gehalt = 0.78 pCt.) eingetreten ist. Gabriel.

Rhodiumsesquisulfid, von E. Leidié (*Compt. rend.* 106, 1533 bis 1536). Rhodiumsesquisulfid Rh_2S_3 wird auf trockenem Wege gewonnen, durch Ueberleiten von trockenem Schwefelwasserstoff über Rhodiumsesquichlorid bei 360°, (welches bei 440° dargestellt wurde), bildet schwärzliche Krystallblättchen, ist unterhalb 500° beständig, giebt beim Schmelzen mit dem Knallgasgebläse im Kalktiegel den Schwefel völlig ab und ist unlöslich in Schwefelalkalien und selbst in Königswasser. Das auf nassem Wege gewonnene vermeintliche Sesquisulfid ist in Wahrheit $Rh_2S_3 . 3H_2S$; diese Verbindung

fällt langsam in der Kälte, schnell bei 100° als braunschwarzer Niederschlag, welcher sich leicht in Brom und in Königswasser löst und durch 24 stündiges Erhitzen auf 100° mit 500 Theilen Wasser im geschlossenen Rohre in Rh_2S_3 übergeht. Letzeres lösst sich nicht mehr in Bromwasser und schwierig in Königswasser und kann direct erhalten werden, wenn man auf eine Rhodiumsalzlösung eine zur völligen Fällung unzureichende Menge Schwefelwasserstoff bei 100° einwirken lässt. — Wird ein Alkalirhodiumchlorid mit concentrirtem, überschüssigem Alkalisulfid versetzt, so scheidet sich $Rh_2S_3 . 3Na_2S$ ab, welches durch Wasser zerfällt, aber bei Gegenwart überschüssigen Alkalisulfids beständig ist; aus verdünnteren Lösungen fällt dagegen Rh_2S_3, und aus ganz dünnen gelbes Sesquioxydhydrat aus. Gabriel.

Wirkung des Calciumcarbonats auf Chlor- und Bromcadmium, von A. de Schulten (*Compt. rend.* **105**, 1674—1677). Um krystallisirtes Cadmiumcarbonat auf analoge Weise, wie Senarmont krystallisirtes Zink- und Eisencarbonat gewann, zu bereiten, hat Verfasser Marmor mit Chlorcadmiumlösung im Rohr 24—48° Stunden auf 200° erhitzt: er erhielt jedoch ein Cadmiumoxychlorid $Cd(OH)Cl$ in hexagonalen Kryställchen von der Dichte 4.56 bei 15°, welche selbst bei 280° nur einige $^1/_{10}$ pCt. an Gewicht verlieren; eine isomere Verbindung, welche Habermann (*diese Berichte* XVII, Ref. 464) dargestellt hat, ist amorph. Aus Calciumcarbonat und Cadmiumbromidlösung wird auf analogem Wege Cadmiumoxybromid $Cd(OH)Br$ gewonnen, welches Blättchen in Form von Pfeilspitzen darstellt und bei 15° die Dichte 4.87 zeigt. Gabriel.

Ueber die Rolle des atmosphärischen Stickstoffs im Pflanzenhaushalt, von E. Chevreul (*Compt. rend.* **106**, 1460—1461). Verfasser bemerkt im Hinblick auf die Publicationen von Gautier und Drouin (*diese Berichte* XXI, Ref. 407), dass bereits im Jahre 1854 Georges Ville (*Compt. rend.* 41, 757) die Aufnahme des Stickstoffs seitens der Pflanzen nachgewiesen hat. Gautier und Drouin antworten auf diese Bemerkung ebendaselbst S. 1605—1607. Gabriel.

Einwirkung der Alkaliphosphate auf die alkalischen Erden, von L. Ouvrard (*Compt. rend.* **106**, 1599—1602). Verfasser hat Kalk resp. Strontian resp. Baryt in Alkaliphosphat mit oder ohne Zusatz von Chlorkalium oder Kochsalz gelöst, dann die Mischung geschmolzen, langsam erkalten gelassen und mit Wasser behandelt, wobei folgende unlösliche Verbindungen zurückblieben: 1) $2BaO . P_2O_5$ anscheinend kubische Krystalle von der Dichte 4.1 bei 16°, aus Kalium- oder Natriummeta-, -pyro- oder -orthophosphat; 2) $BaKPO_4$ aus Kaliumorthophosphat; 3) $Ba_3P_2O_8$ aus Natriumorthophosphat; 4) $CaK_2P_2O_7$ in hexagonalen Blättchen von der Dichte 2.7 aus

Kaliummeta- und -pyrophosphat; 5) $CaKPO_4$ aus Kaliumorthophosphat; 6) $9 P_2O_5 . 10 CaO . 8 Na_2O$; 7) $CaNaPO_4$ aus Natriummetaphosphat; 8) $2 P_2O_5 . 3 CaO . 3 Na_2O$ in feinen Nadeln aus Natriumpyro- und -orthophosphat; 9) $SrK_2P_2O_7$ (von derselben Krystallform wie das entspr. Kalksalz) aus Kaliummeta- und -pyrophosphat; 10) $SrKPO_4$ aus Kaliumorthophosphat; 11) $Sr_2P_2O_7$ in orthorhombischen Prismen und 12) $SrNaPO_4$ aus Natriummeta- und -pyrophosphat; $SrNaPO_4$ entsteht ferner aus Natriumorthophosphat.

Gabriel.

Die Zusammensetzung der Hydrate des Schwefelwasserstoffs und des Chlormethyls haben de Forcrand und Villard (*Compt. rend.* **106**, 1402—1405) mittelst eines eigens zu diesem Zweck construirten, im Original beschriebenen Apparates bestimmt und wie folgt gefunden: $H_2S + 7 H_2O$ resp. $CH_3Cl . 9 H_2O$.

Gabriel.

Ueber einige neue Hydrate von Gasen, von Villard (*Compt. rend.* **106**, 1602—1603). Verfasser hat Methan, Aethan, Aethylen, Acetylen und Stickoxydul durch Druck und Abkühlung bei Anwesenheit von Wasser in krystallisirte Hydrate übergeführt. Das Methanhydrat hat bei 0° resp. 19° eine Spannung von 27 resp. 200° Atm. und zerfällt bei 21.5°. Das Aethanhydrat zeigt bei 0° resp. 12° den Druck von 6 resp. 28 Atm. und zerfällt über 12°. Das Aethylenhydrat zeigt 7—58 Atm. Druck zwischen 0 bis + 17° und zersetzt sich bei 18.5°. Das Acetylenhydrat hat die Spannung von ca. 7 resp. 34 Atm. bei 0° resp. 14° und zerfällt bei 14°. Das Stickoxydulhydrat zeigt die Spannung von 10 resp. 43 Atm. bei 0° resp. 12° und zerfällt oberhalb 12°.

Gabriel.

Fluorescenz des kupferhaltigen Kalkes, von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* **106**, 1386—1387). Wird kupferhaltiges Calciumcarbonat an der Luft geglüht, so entsteht ein Product, welches im Vacuum glänzend hellgrün fluorescirt; hatte man die Calcination dagegen im Wasserstoffstrom vorgenommen, so zeigt sich eine schwächere und zwar rosa oder röthliche Fluorescenz. Verfasser giebt eine genaue Beschreibung dieser Erscheinungen an Proben von Calciumcarbonat mit wechselnden Mengen von Kupferoxyd. Er constatirt dabei, dass die durch Mangan bewirkte Fluorescenz den fluorescirenden Einfluss des Kupfers in gewissem Grade hintanzuhalten vermag.

Gabriel.

Einfluss der Salzäure auf die Löslichkeit des Zinnchlorürs; salzsaures Zinnchlorür, von Engel (*Compt. rend.* **106**, 1398—1400). Wenn man eine wässerige Zinnchlorürlösung mit Salzsäure versetzt,

so fällt anfangs auf je 1 Aeq. Salzsäure nahezu 1 Aeq. des Salzes aus; allmählich aber nimmt mit wachsendem Salzsäuregehalte die Menge des ausfallenden Zinnchlorürs ab und schliesslich beginnt der Salzgehalt sogar zu steigen. Diese Erscheinung beruht darauf, dass sich eine Verbindung von Salzsäure mit Chlorzinn bildet. Diese Verbindung hat die Formel $SnCl_2 + HCl + 3 H_2O$ und lässt sich darstellen, indem man über krystallisirtes Chlorzinn, $SnCl_2 + 2 H_2O$, bei 0° Chlorwasserstoff leitet; dabei verflüssigt sich letzteres theilweise, während sich gleichzeitig Krystalle von $SnCl_2 + H_2O$ abscheiden; die von den Krystallen abgesogene Flüssigkeit hat die oben erwähnte Zusammensetzung $SnCl_2 + HCl + 3 H_2O$ und erstarrt bei 40° zu Krystallen, welche bei 27° schmelzen. Gabriel.

Ueber die Existenz einer Pyrophosphorigsäure, von L. Amat (*Compt. rend.* 106, 1400—1402). Pyrophosphorigsaures Natron $Na_2H_2P_2O_5$ wird erhalten, wenn man phosphorigsaures Natron, $NaH_2PO_3 + 2\frac{1}{2} H_2O$ (*diese Berichte* XXI, Ref. Heft 11), erst im Vacuum vom Krystallwasser befreit und dann auf 160° erhitzt. Die Lösung des neuen Salzes (I) in kaltem Wasser unterscheidet sich in mehreren Punkten von derjenigen des phosphorigsauren Natrons (II); Silbernitrat giebt nämlich mit II eine weisse, bald sich schwärzende Fällung, mit I anfangs gar keine, allmählich eine schwarze Fällung; ferner ist I neutral gegen Methylorange und Phtaleïn, II neutral gegen Methylorange und sauer gegen Phtaleïn. Beim Kochen seiner wässerigen Lösung geht I in II über. Gabriel.

Ueber die Verbindungen des Kupferchlorürs, -bromürs und -jodürs mit Anilin, von André Saglier (*Compt. rend.* 146, 1422—1425). Aus den genannten Kupfersalzen werden durch Erwärmen mit Alkohol und Anilin auf 100° im Einschlussrohr die Verbindungen $(C_6H_7N)_2Cu_2Cl_2$, $(C_6H_7N)_2Cu_2Br_2$ und $(C_6H_7N)_2Cu_2J_2$ in farblosen Nadeln erhalten. Aus Anilinchlorhydrat in sehr verdünnter Salzsäure und Kupferchlorür resp. -bromür bilden sich die farblosen Doppelsalze $(C_6H_7N . HCl)_2Cu_2Cl_2$ und $(C_6H_7N . HCl)_2Cu_2Br_2$. All' diese Kupferverbindungen zersetzen sich an der Luft und sind unlöslich in Wasser und Alkohol. Gabriel.

Die Darstellung von gediegenem Silber (Haarsilber) auf künstlichem Wege, von L. Opificius (*Chem. Ztg.* XII, 649). Wird Schwefelsilber im Wasserstoffstrome einige Zeit lang erhitzt, so tritt alsbald Reduction ein und das metallische Silber lagert sich in Form haarfeiner Fäden an der Wand des Glasrohres ab. Nimmt man die Erhitzung im Kohlensäurestrom vor, so tritt dieselbe Er-

scheinung ein. Behandelt man Halbschwefelkupfer in gleicher Weise, so gewinnt man schönes Haarkupfer; dagegen führten die Versuche mit Goldsulfid zu keinem Resultat. Freund.

Ueber das Lösen von Eisen in Aetznatronlauge, von G. Zirnité (*Chem. Ztg.* XII, 355). Wenn man durch eine concentrirte, etwa 34% Na O H haltende, heisse Natronlauge, die sich in einem eisernen Gefässe befindet, oder in welcher Eisenoxydhydrat fein vertheilt ist, einen kräftigen Strom von atmosphärischer Luft hindurchbläst, so wird von der Natronlauge, ohne dass sie sich färbt, eine bedeutende Menge Eisen aufgenommen. Die wasserhelle Lauge bleibt bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage lang klar, dann färbt sie sich gelb und später roth durch ausgeschiedenes Eisenoxydhydrat. Durch Verdünnen der Lösung mit Wasser lässt sich die Ausscheidung des Eisens rasch bewirken. Schwefelwasserstoff erzeugt in der wasserhellen Eisenlösung erst eine tief kirschrothe Färbung und später einen grünschwarzen Niederschlag, der wahrscheinlich eine Doppelverbindung von Schwefeleisen und Schwefelnatrium ist. Verfasser vermuthet, dass in der hellen Lösung das Eisen in der Form von übereisensaurem Natrium (Na Fe O_4) vorhanden ist, welches durch Schwefelwasserstoff zu eisensaurem Natrium reduzirt wird. Freund.

Ein neuer Vorlesungsapparat zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid von W. R. Hodgkinson und F. K. Lowndes (*Chem. News* 57, 193). Ein kugelförmiges, mit zwei Hälsen versehenes Gefäss ist unten durch einen Stock verschlossen, durch dessen Bohrung ein kleiner Holzstab hindurchführt. An letzterem ist ein Platindrath befestigt, an dessen oberen Ende sich ein Stück Platinschwamm befindet. Der obere Hals ist mit einem Korken bedeckt, durch welchen zwei Glasröhren in das Gefäss hineinreichen. Dieselben sind so angebracht, dass sie gerade bei dem Platinschwamm münden. Wird letzterer etwas erhitzt und dann schweflige Säure und Sauerstoff durch die beiden Röhren geleitet, so füllt sich das Gefäss mit Dämpfen von Schwefelsäureanhydrid. Die Anordnung des Apparates ist durch einen Holzschnitt erläutert. Freund.

Ueber einige Laboratoriumsapparate, von P. Raikow (*Chem. Ztg.* XII, 661). 1. Apparat zum Filtriren von Flüssigkeiten und Auswaschen von Niederschlägen im Vacuum oder in einer specifischen Atmosphäre. Der Apparat besteht aus zwei mit eingeschliffenen Hähnen versehenen Flaschen, von denen die eine, welche die zu filtrirende Flüssigkeit aufnimmt, höher steht als die andere. Eine Zeichnung erläutert die Anordnung des Apparates. 2. Eine

neue Vorrichtung zum schnellen Filtriren, besonders von nicht krystallinischen Niederschlägen. Die Vorrichtung besteht aus einer konisch ausgezogenen Porzellanröhre, welche ringsum mit kleinen Löchern versehen ist. Nachdem man dieselbe auswendig mit Filtrirpapier umwickelt, steckt man sie mit dem engeren Ende in den Trichter hinein und giesst die zu filtrirende Flüssigkeit in den äufseren Hohlraum. 3. Neuer Heber, mittelst dessen das Ausfliessen continuirlich von den obersten Schichten stattfindet. Der Apparat besteht aus einer mit zwei Glashähnen versehenen Röhre; dicht unter dem oberen Hahn ist ein Seitenrohr angeblasen, von welchem ein Schlauch zu dem die Flüssigkeit enthaltenden Gefäss führt. An dem über dem oberen Hahn befindlichen Theile des Hauptrohrs ist ein Inhalationsröhrchen angebracht. Bläst man durch dieses, so füllt sich das Hauptrohr mit der Flüssigkeit, welche man vermittelst des unteren Hahnes beliebig lange abfliessen lassen kann. Freund.

Ueber constante Gasentwicklung und dazu nöthige Apparate, von Pollack und Wilde (*Chem. Ztg.* XII, 695). Verfasser haben sich bemüht einen Apparat zu construiren, der nicht nur eine constante Gasentwicklung und eine möglichst grosse Ausnutzung der angewandten Stoffe gestattet, sondern bei welchem auch der Druck des entwickelten Gases sich selbstständig auf die Grösse des Widerstandes einstellt. Der Apparat besteht in seiner einfachen Form aus einem gewöhnlichen Trockenthurm, in dessen Einschnürung ein Sieb eingeschmolzen ist. Durch den Stopfen im oberen Tubulus des Thurmes geht ein Trichter mit constantem Ausfluss. An das Stiefelende dieses Tropftrichters ist ein spinnenförmiger Flüssigkeitsvertheiler angeschliffen, durch dessen acht Ansatzröhrchen die Säure austropft. Ausserdem geht durch den Stopfen eine rechtwinklig gebogene Gasableitungsröhre, welche vermittelst eines Ansatzröhrchens durch einen Schlauch mit dem Tropftrichter zu verbinden ist. Freund.

Untersuchungen über vulcanologische Chemie. Vergleich zwischen den Felsen der Euganeen, des Berges Amiata und der Panselleria, von L. Ricciardi (*Gazz. chim.* 18, S. 32—43). In einer Reihe von früheren Abhandlungen hat der Verfasser die Resultate seiner Untersuchungen über vulcanologische Chemie niedergelegt. Er findet in seiner jüngst erschienenen Arbeit von J. F. Williams (*N. Jahresber. f. Min. Geol. u. Pal.* V. Bd. 11. Heft. Stuttgart 1887) ähnliche Resultate und Bestätigung seiner Anschauungen. Dennstedt.

Ueber die Wirkung des Meerwassers in den Vulcanen, von L. Ricciardi (*Gazz. chim.* 17, 1887, S. 528—533). Gegenüber den Auslassungen G. Dana's über die Vulcane der Havai-Inseln und

Daubrée's, der dessen Meinung theilt. (Siehe *Comptes rendus* B. CV, S. 996 und 997) hält der Verfasser seine Anschauungen über die Betheiligung des Meerwassers bei vulcanischen Ausbrüchen aufrecht; er stellt die Thatsachen zusammen, die nur durch eine derartige Betheiligung erklärt werden können. (Siehe auch *diese Ber.* XX, R. 464).

Dennstedt.

Organische Chemie.

Die Absorptionsfähigkeit für Jod, die Verbindungsgewichte und Schmelzpunkte gewisser Fettsäuren, von Rowland William (*Analyst* XIII, 1888, 88). Der Verfasser deutet darauf hin, dass man aus der Menge Jod, welche gewisse Fettsäuren zu absorbiren vermögen, einen Schluss auf die Natur jener Säuren machen könne und stellt in einer Tabelle die in dieser Richtung von ihm gesammelten Beobachtungen zusammen. Freund.

Die Darstellung von Aethylnitrit von Dunstan und T. S. Dymond (*Pharm. Journ. Trans.* 1888, 861). 34.5 g Natriumnitrit werden in 120 ccm Wasser gelöst und die Lösung mittelst einer Kältemischung abgekühlt. 13.5 ccm. Schwefelsäure fügt man zu einer gekühlten Mischung von 32 ccm Alkohol mit dem gleichen Volumen Wasser, verdünnt dann auf 120 ccm. und lässt die saure Flüssigkeit langsam zum Nitrit fliessen. Auf diese Weise wird fast die theoretische Ausbeute erhalten. Freund.

Ueber die Einwirkung von Chlorschwefel auf Oele, von Thomas T. P. Bruce Warren (*Chem. News* 57, 113). Freund.

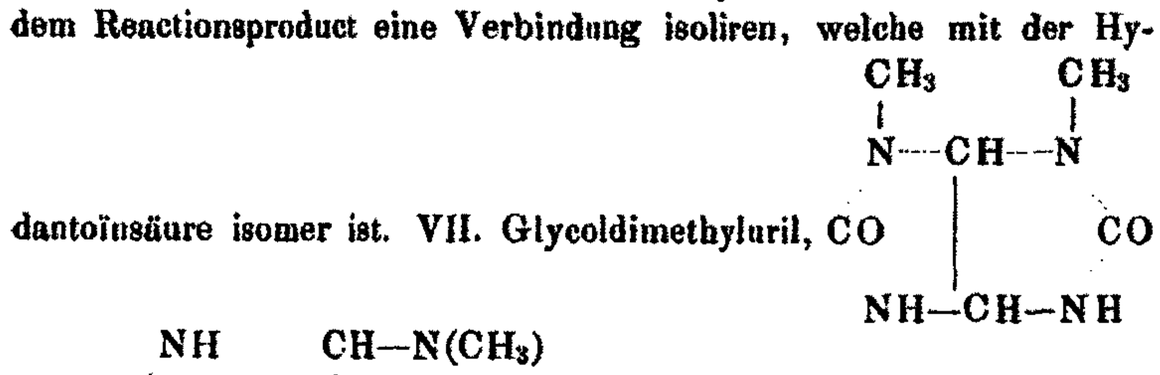
Einige neue Harnstoffderivate von A. P. N. Franchimont und E. Klobbie (*Rec. trav. chim.* VII, 12—25, vergl. *diese Berichte* XX, 687 und 489, Ref.). I. Nitrohydantoïn, $\begin{array}{l} NO_2-CH-NH \\ \quad\;\; | \qquad\quad \diagdown CO \\ \quad\;\; CO-NH \end{array}$, wird erhalten, wenn man eine Lösung von reinem Hydantoïn in dem fünffachen Gewichte wirklicher (réel) Salpetersäure auf dem Wasserbade verdampft. Der Körper krystallisirt aus absolutem Alkohol sowohl wie aus Wasser und schmilzt bei 170°. II. Nitrolactylharnstoff, $\begin{array}{l} \quad CH_3 \\ NO_2-C-NH \\ \quad\;\; | \qquad\quad \diagdown CO \\ \quad\;\; CO-NH \end{array}$ gewinnt man in ähnlicher Weise in theoretischer Menge. Er ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas weniger, in

Aether, Chloroform und Benzol fast gar nicht löslich und schmilzt bei 148° unter Gasentwicklung. III. α-Ureïdopropionamid,

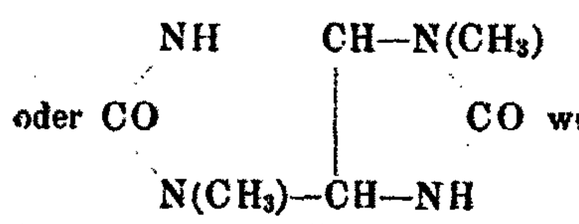
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH-NH-CO-NH_2. \\ | \\ CO-NH_2 \end{array}$$

Zur Darstellung des Lactylharnstoffs war nach der von Heintz angegebenen Methode gearbeitet worden, welche darin besteht, dass man auf Aldehydammoniak cyansaures Kalium, Cyankalium und verdünnte Schwefelsäure einwirken lässt. Hierbei war jedoch die Reaction einmal in etwas anderer Weise verlaufen und es hatten sich an Stelle des erwarteten Lactylharnstoffs zwei andere Körper gebildet, von welchen der eine viel höher, der andere weit niedriger schmilzt als jener. Der erstere löst sich schwer in kochendem Alkohol und lässt sich so leicht isoliren. Es ist α-Ureïdopropionamid, welches beim Kochen mit Salzsäure in Lactylharnstoff übergeht. Der Schmelzpunkt liegt bei 196°. IV. α-Ureïdopropionitril $\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH-NH-CO-NH_2 \\ | \\ CN \end{array}$, ist das zweite, bei 106° schmelzende Product, das bei jener Reaction entstanden war. In Wasser und Alkohol ist es sehr leicht, in Aether wenig löslich. Beim Kochen mit Salzsäure liefert es ebenfalls Lactylharnstoff. V. Dinitroäthylencarbamid, $\begin{array}{l} NO_2-CH-NH \\ \quad\quad | \quad\quad\quad \diagup CO \\ NO_2-CH-NH \end{array}$, bildet sich, wenn man Aethylenharnstoff in Salpetersäure löst und das Reactionsproduct in Wasser giesst. Die Verbindung ist in Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 210°. Durch Kochen mit Wasser wird sie unter Abspaltung von Kohlensäure in einen stark sauren Körper verwandelt, welcher die Zusammensetzung eines Dinitroäthylendiamins besitzt und bei 174° schmilzt. Erhitzt man eine concentrirte wässrige Lösung dieses Körpers mit Kalihydrat, so scheidet sich, ohne dass eine Entwicklung alkalischer Dämpfe eintritt, eine Kaliverbindung aus. VI. Dinitroglycoluril, $\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad NO_2 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad NH-C-NH \\ CO \quad\quad | \quad\quad\quad \diagdown CO \\ \quad\quad NH-C-NH \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad NO_2 \end{array}$ wird beim Auflösen

von Glycoluril in Salpetersäure erhalten. Giesst man die Lösung in Wasser, so scheidet es sich in Form eines weissen, in Alkohol schwer löslichen, bei 217° sich zersetzenden Pulvers aus. Beim Kochen mit Wasser entweicht Kohlensäure und Stickoxydul und es lässt sich aus dem Reactionsproduct eine Verbindung isoliren, welche mit der Hy-

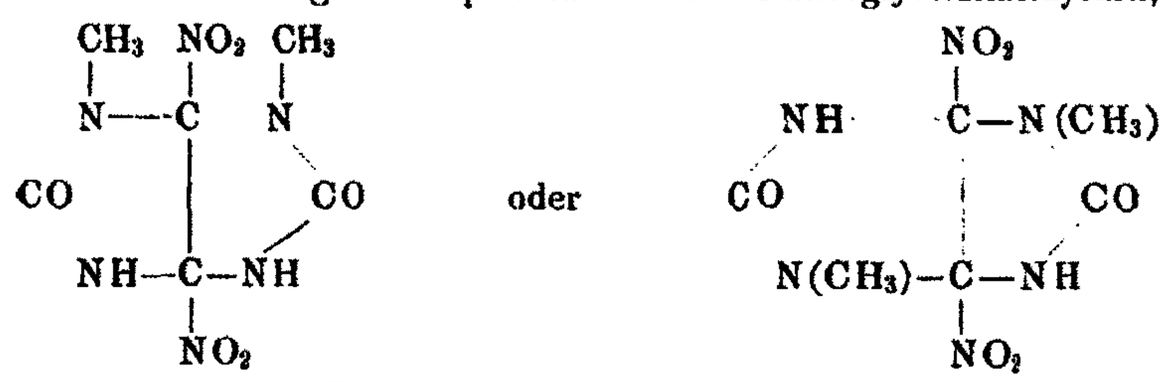


dantoïnsäure isomer ist. VII. Glycoldimethyluril,

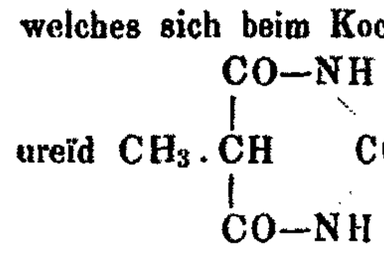


oder CO CO wurde aus Glyoxal und Monomethyl-

harnstoff dargestellt. Der Körper ist in Wasser leicht, in Alkohol schwerer, in Aether nicht löslich. Er schmilzt bei 260° und giebt bei der Behandlung mit Salpetersäure VIII. Dintroglycoldimethyluril,



welches sich beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt. IX. Isosucin-



ureïd CO bildet sich, wenn man ein inniges Gemenge von Harnstoff und Isobernsteinsäure mit Phosphoroxychlorid erhitzt. Das Reactionsproduct wird filtrirt und getrocknet und dann in wenig kochendem Wasser gelöst, woraus es sich in krystallinischen Krusten ausscheidet; durch Sublimation im luftleeren Raum bei einer Temperatur von etwa 190° wird es rein erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 192°. In Alkohol und Wasser ist die Substanz sehr leicht, in Aether wenig löslich. Beim Behandeln mit Salpetersäure entsteht ein Körper, dessen Natur noch nicht sicher aufgeklärt ist. Freund.

Ueber die Sulfoessigsäure und ihre Derivate, von A. P. N. Franchimont (*Rec. trav. chim.* VII, 25/33). Im Eingange der Abhandlung theilt der Verfasser mit, dass er einige Homologe der Sulfo-

essigsäure nach demselben Verfahren dargestellt habe, welches er schon früher zur Bereitung der letzteren Verbindung in Anwendung gebracht hat. Man erhitzt Propionsäureanhydrid mit Schwefelsäure erst gelinde, dann so stark, bis die Schwefelsäure verschwunden ist, giesst die stark gefärbte Lösung in Wasser und kocht so lange, bis die Gegenwart von Propionsäure sich nicht mehr durch den Geruch verräth. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und heiss mit Silbercarbonat behandelt. Beim Erkalten scheidet sich das sulfopropionsaure Silber in schönen Krystallen aus. In analoger Weise wurde das sulfobuttersaure Silber erhalten. — Die Sulfoessigsäure schmilzt ungefähr bei 75°; bei etwa 160° verliert sie Wasser, indem sie sich stark färbt und bei 230° entwickelt sich Kohlensäure, während gleichzeitig Essigsäure überdestillirt. Die Zersetzung scheint demnach in folgender Weise zu verlaufen:

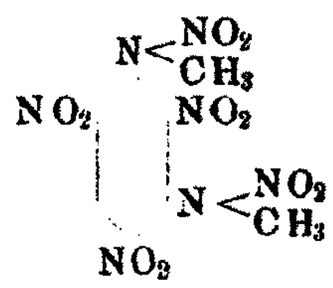
$$1.\quad \begin{matrix} CH_2 . SO_3H \\ \dot{C}OOH \end{matrix} = SO_3 + \begin{matrix} CH_3 \\ \dot{C}OOH. \end{matrix}$$

$$2.\quad SO_3 + \begin{matrix} CH_2 . SO_3H \\ \dot{C}OOH \end{matrix} = CO_2 + \begin{matrix} CH_2 . SO_3H \\ \dot{S}O_3H. \end{matrix}$$

Wirkliche Salpetersäure wirkt weder auf sulfoessigsaures Baryum noch auf die freie Säure ein. Das sulfoessigsaure Calcium, bereitet durch Neutralisation der Säure mit Calciumcarbonat, krystallisirt schwierig. Bei 240° getrocknet, enthält es noch 1 Mol. Wasser und hat also die Zusammensetzung $C_2H_2SO_5Ca + H_2O$. Durch Behandlung des Silbersalzes mit Jodäthyl wurde ein neutral reagirender Körper gewonnen, der schwerer als Wasser und wenig darin löslich ist. Es ist der neutrale Aethyläther der Sulfoessigsäure, welcher dem Malonsäureäther insofern analog ist, als die Wasserstoffatome der Methylengruppe sauren Charakter zeigen. Letztere Reaction soll näher untersucht werden. Freund.

Ueber das vom Tetramethylmetaphenylendiamin sich herleitende Nitramin, von P. van Romburgh (*Rec. trav. chim.* VII, 1./11). Vergl. *diese Berichte* XX, 692 Ref.). Das Tetramethylmetaphenylendiamin wurde nach der Methode von Wurster und Morley mit der Abänderung dargestellt, dass das Chlorhydrat des Phenylendiamins mit einem Ueberschuss von Methylalkohol 8 Stunden bei 180—190° digerirt wurde. Man erhält die Verbindung erst dann im Zustande der Reinheit, wenn man sie nach der Behandlung mit Essigsäureanhydrid der fractionirten Destillation unterwirft. Man gewinnt so einen bei 266°—267° siedenden Körper, welcher in einer Kältemischung erstarrt. Mit symm. Trinitrobenzol vereinigt sich das methy-

lirte *m*-Phenylendiamin zu schwarzen, stark glänzenden Nadeln vom Schmp. 120°, welche aus gleichen Molekülen beider Körper bestehen. Mit *m*-Dinitrobenzol erhält man eine bei 58° schmelzende, ebenfalls aus gleichen Molekülen zusammengesetzte Verbindung. Wurster und Morley, welche nur ein unreines Product in Händen hatten, gaben den Sdp. bei 256° an. Durch Behandlung mit Salpetersäure geht das Tetramethylmetaphenylendiamin in das bereits beschriebene Trinitrophenylendimethyldinitramin $C_6H(NO_2)_3\left(N\begin{smallmatrix}CH_3\\NO_2\end{smallmatrix}\right)^2$ vom Schmp. 205° über. Durch Kochen mit Phenol wird letzteres, indem für die am Stickstoff hängenden Nitrogruppen Wasserstoff eintritt, in das Trinitrodimethylmetaphenylendiamin, $C_6H(NO_2)_3\left(N\begin{smallmatrix}CH_3\\H\end{smallmatrix}\right)^2$, verwandelt. Durch Krystallisation aus Phenol gewinnt man es in braunen Krystallen vom Schmp. 235°. In Schwefelsäure löst es sich mit brauner Farbe; beim Erwärmen wird die Lösung dunkler, dann blau, gelbroth und endlich gelb. Beim Kochen des Körpers mit verdünnter Kalilauge entweicht Methylamin und es entsteht eine gelb gefärbte Flüssigkeit, die beim Uebersättigen mit Säure gelbbraune Krystalle vom Schmp. 170° absetzt. Dieselben sind Styphninsäure. Um auf synthetischem Wege den Zusammenhang des Trinitrodimethylmetaphenylendiamins mit der Styphninsäure nachzuweisen, hat der Verfasser alsdann vom Resorcin ausgehend, den neutralen Aether der Styphninsäure hergestellt und diesen mit Methylamin behandelt. Er erhielt so den Körper $C_6H(NO_2)_3\left(N\begin{smallmatrix}CH_3\\H\end{smallmatrix}\right)^2$, welcher sich mit dem Trinitrodimethylmetaphenylendiamim vom Schmp. 235° identisch erwies. Nimmt man für die Styphninsäure die von Nölting und Collin aufgestellte Formel an, so kommt dem von dem Tetramethylmetaphenylendiamin sich ableitenden Nitramin folgende Constitution zu:



Freund.

Ueber die Aminsalze der Benzolsulfosäure, von T. H. Norton und J. H. Westenhoff (*Americ. Chem. Journ.* 10, 129—136). Aus wässeriger Lösung wurde die Benzolsulfosäure in feinen zerfliesslichen Nadeln erhalten, die bei 43°—44° schmelzen. Der Schmp. der bei 150° entwässerten Säure liegt bei 50°—51°. — Benzolsulfosaures

Methylamin bildet weisse feine zu Rosetten vereinigte Nadeln, welche bei 147° schmelzen und frei von Krystallwasser sind. — Dimethylaminsalz: weisse dünne Tafeln, die bei 110° schmelzen. — Trimethylaminsalz: weisse faserige Krystalle vom Schmp. 88—89°. — Das benzolsulfosaure Methylamin wird als weisse faserige Masse erhalten, die bei 92° schmilzt. Das Diäthylaminsalz schmilzt bei 139° und bildet lange farblose Prismen, das Triäthylaminsalz tritt in rhombischen Tafeln auf, deren Schmp. bei 120—121° liegt. — Benzolsulfosaures Isobutylamin: weisse Prismen vom Schmp. 132°. — Benzolsulfosaures Isoamylamin: dünne weisse Tafeln, die bei 107° schmelzen. — Benzolsulfosaures Anilin schmilzt bei 235°— bis 237° und bildet feine seidenweisse Nadeln; das Salz des Diphenylamins schmilzt bei 115°— 117 und krystallisirt als feurige Masse. — Das benzolsulfosaure Orthotoluidin schmilzt bei 137°, das Salz des α-Naphtylamins, welches schöne radial verwachsene weisse Nadeln bildet, bei 225° unter leichter Zersetzung. Die erwähnten Salze sind sämmtlich wasserfrei. Schertel.

Ueber einige neue Metallsalze der Benzolsulfosäure, von T. H. Norton und F. W. Schmidt (*Americ. Chem. Journ.* 10, 136—140). Cadmiumsalz: $(C_6H_5SO_3)_2Cd + 7H_2O$, weisse Blättchen, die noch unter 100° das Krystallwasser verlieren. — Das Mangansalz $(C_6H_5SO_3)_2Mn + 6H_2O$ bildet weisse perlmutterglänzende Schüppchen; das Nickelsalz: $(C_6H_5SO_3)_2Ni + 6H_2O$, grosse achtseitige Tafeln, welche im durchfallendem Lichte farblos, im reflectirten blassgrün sind. — Das Kobaltsalz $(C_6H_5SO_3)_2Co + 6H_2O$ tritt in achtseitigen Tafeln auf, die im reflectirten Lichte blassroth erscheinen. Das Quecksilberoxydulsalz wird als gelblichweisser amorpher Niederschlag erhalten.

Schertel.

Ueber die Aminsalze der Paratoluolsulfosäure, von T. H. Norton und A. H. Otten (*Amer. Chem. Journ.* 10, 141—145). Die Paratoluolsufosäure, nach Chrustschow's Verfahren (*diese Berichte* VII, 1167) dargestellt, schmilzt bei 92°. Das Methylaminsalz der Säure krystallisirt in schwach rosafarbigen perlmutterglänzenden Rosetten, die bei 125° schmelzen; das Dimethylaminsalz, als faserige zerfliessliche Krystallmasse erhalten, schmilzt bei 78°, das Trimethylaminsalz bildet zerfliessliche blassgrüne Rosetten, die bei 92° schmelzen. — Das Monoäthylaminsalz der Säure hat den Schmp. 111°, das Dimethylaminsalz 88°, das Trimethylaminsalz 65°. Alle drei bilden zerfliessliche zu Rosetten verwachsene Krystallnadeln. — Paratoluolsulfosaures Anilin, weisse glänzende Nadeln, die bei 110° Perlmutterglanz annehmen und bei 223° schmelzen; Diphenylamin bildet ein in langen, licht purpurfarbigen Prismen krystalli-

sirendes, bei 180° schmelzendes Salz; die α-Naphtylaminverbindung tritt in nadelförmigen Prismen von lichtgrauer Farbe auf, welche bei 239° schmelzen. Sämmtliche Salze krystallisiren wasserfrei.

Schertel.

Reactionen zwischen dem *m*-Phenylendiamin und dem Schwefelkohlenstoff in geschlossenen Röhren, von P. Gucci (*Gazz. chim.* **17**, 1887, 523—525). In seinen früheren Arbeiten über diesen Gegenstand (siehe *diese Berichte* XVII, 2656 und XIX, Ref. 823) hatte Verfasser zur Erklärung der eintretenden Reactionen die Bildung des Sulfocarbonylphenylendiamins angenommen, ohne jedoch, in offenen Apparaten arbeitend, diesen Körper isoliren zu können. Er erhält ihn jetzt, indem er 5 g reinstes Phenylendiamin mit 3.52 g Schwefelkohlenstoff und ca. 4 g Alkohol 6 Stunden auf 150° erwärmt. Es scheiden sich gelbe monokline Prismen aus, in den meisten Lösungsmitteln unlöslich und schwer löslich in Aethyl- und Amylalkohol. Bis 280° bleiben die Krystalle unverändert, bei 300° bräunen sie sich, bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. Die Bildung des Körpers wird jetzt in die folgenden Gleichungen gefasst:

$$1.\quad C_6H_4<^{NH_2}_{NH_2} + 2CS_2 = C_6H_4<^{NH}_{NH}>CS\,.\,CS_2 + H_2S,$$

$$2.\quad C_6H_4<^{NH}_{NH}>CS\,.\,CS_2 + C_6H_4<^{NH_2}_{NH_2} = 2\,C_6H_4<^{NH}_{NH}>CS + H_2S.$$

Dennstedt.

Ueber das Benzotribromanilid, von S. Borelli (*Gazz. chim.* **17**, 1887, 527—528). Erwärmt man vorsichtig äquimoleculare Mengen von symmetrischem Tribromanilin und Benzoylchlorid, bis die Chlorwasserstoffentwicklung aufhört, wäscht mit warmer Sodalösung und krystallisirt das Ungelöste aus Alkohol um, so erhält man Benzotribromanilid in sternförmig gruppirten bei 198° schmelzenden Nadeln. Löst man die Verbindung in der Kälte in wenig rauchender Salpetersäure und fällt mit viel Wasser, so erhält man einen flockigen gelben Niederschlag, der in Benzol theils unlöslich, theils mässig, theils leicht löslich ist. Aus dem unlöslichen Theil werden durch Umkrystallisiren weisse seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 272—273° erhalten, ein Binitroderivat $C_{13}H_6Br_3NO(NO_2)_2$. Aus dem mässig löslichen Antheil wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Essigsäure und Alkohol eine isomere Substanz, bei 227° schmelzend, erhalten. Der leicht lösliche Theil besteht aus einem Gemisch verschiedener schwer trennbarer Verbindungen.

Dennstedt.

Die Constitution der sogenannten gemischten Azoverbindungen, von F. Japp und F. Klingemann (*Chem. Soc.* 1888, I, 519—544) ist zum Theil schon in *diesen Berichten* XX, 2942 und 3398 mitgetheilt. Vergl. auch V. Meyer, *diese Berichte* XXI, 11.

Schotten.

Einige Derivate der Phenylmethacrylsäure von L. Edeleano (*Chem. Soc.* 1888, I, 558—561). Den *diese Berichte* XX, 616 beschriebenen Derivaten sind jetzt einige neue hinzugefügt worden. Beim Nitriren von Phenylisobuttersäure mit kalter Salpetersäure, spec. Gewicht 1.52, entsteht neben einer nicht im reinen Zustand dargestellten *o*-Nitrophenylmethacrylsäure die *p*-Nitrophenylisobuttersäure, Schmp. 121°. Der Phenylisobuttersäuremethylester, Sdp. 232°, liefert bei der Behandlung mit kalter rauchender Salpetersäure ein *o*-*p*-Dinitroderivat, Schmp. 76°, welches mit Schwefelsäure verseift eine bei 89° schmelzende *o*-*p*-Dinitrophenylisobuttersäure ergiebt. Schwefelammonium reducirt die letztere leicht zu Nitroamidophenylisobuttersäure, Schmp. 138°, und verwandelt sie bei zweistündiger Einwirkung in der Siedehitze in Amidomethylhydrocarbostyril, $C_{10}H_{12}N_2O$. Aus Wasser umkrystallisirt bildet dasselbe dünne Nadeln, Schmp. 216°. Schotten.

Die Oxydation der Oxalsäure durch Kaliumbichromat, von E. Werner (*Chem. Soc.* 1888, I, 602—609). Das Resultat der Untersuchung, welches von dem von Bothamley (*diese Berichte* XXI, Ref. 281) erhaltenen abweicht, indem letzterer die Bildung von Kaliumchromoxalat übersehen hat, lässt sich in folgenden Sätzen zusammenfassen. Das rothe chromoxalsaure Kali, $K_2H_2Cr_2(C_2O_4)_4(OH)_2$, (Crafts' Salz) ist ausnahmslos unter den Producten der Einwirkung von Kaliumbichromat auf wasserhaltige Oxalsäure unterhalb 200°. Neutrales Kaliumchromat entsteht unter diesen Bedingungen niemals. Wenn die Substanzen im starren Zustand auf einander wirken, so variirt die Anfangstemperatur der Reaction zwischen 30 und 60°, je nach dem Wirkungsverhältniss. Wirkt die Oxalsäure wasserfrei, so verläuft die Reaction im Uebrigen ebenso, nur entsteht das wasserfreie $K_2Cr_2(C_2O_4)_4$. Durch die Gegenwart von Wasser wird die Anfangstemperatur herabgedrückt. Um Kaliumbichromat vollständig zu reduciren, sind mindestens 7 Mol. Oxalsäure nöthig; die Reaction erfolgt dann nach folgender Gleichung:

$$K_2Cr_2O_7 + 7(C_2H_2O_4 . 2aq.) = K_2H_2Cr_2(C_2O_4)_4(OH)_2 + 6CO_2 + 19H_2O.$$

Ein Ueberschuss von Oxalsäure über 7 Mol. bleibt unverändert. Bei Anwendung von gleichviel Molekülen wird nur $^1/_7$ des Bichromats, bei Anwendung von 2 Mol. Oxalsäure auf 1 Mol. Bichromat nur $^2/_7$ des letzteren reducirt. Nur wenn die Temperatur bis auf dunkle Rothgluth steigt, tritt eine secundäre Reaction ein, indem das überschüssige Bichromat auf das in erster Linie gebildete rothe Chromoxalat einwirkt. Schotten.

Die Einwirkung der Wärme auf Tetramethylammoniumsalze, von A. T. Lawson und N. Collie (*Chem. Soc.* 1888, I, 624—636). Das Bromid, Chlorid und Fluorid zerfallen, im Vacuum über 360° erhitzt, glatt in Trimethylamin und Methylhalogen, welche sich in der Kälte wieder vereinigen. Das Nitrat zerfällt unter Bildung von Trimethylamin, Methylnitrit, Ameisensäure, Stickoxyd; das Nitrit unter Bildung von Trimethylamin, Methyläther, Stickoxyd und Sauerstoff. Tetramethylammoniumacetat und -Benzoat zerfällt glatt in Trimethylamin und Methylacetat, resp. Benzoat. Das Sulfat zerfällt zunächst im Sinne der Gleichung $[(CH_3)_4N]_2SO_4 = (CH_3)_4N . CH_3 . SO_4 + (CH_3)_3N$; das Methylsulfat des Tetramethylammoniums zerfällt dann weiter, wie es scheint, unter Bildung von Methylsulfid und Dimethylsulfon. Das Oxalat zerfällt nach der Gleichung: $[(CH_3)_4N]_2C_2O_4 = 2(CH_3)_3N + (CH_3)_2O + CO + CO_2$; das Bicarbonat nach der folgenden: $(CH_3)_4N . HCO_3 = (CH_3)_3N + CH_3 . OH + CO_2$; das Hydrosulfid unter Bildung von Trimethylamin und Methylmercaptan. Hydroxyd, Carbonat, Acetat, Benzoat, Fluorid und Hydrosulfid zerfallen schon bei etwa 200°, die übrigen erst oberhalb 300°. Die Methylammoniumsalze verhalten sich nach dem Mitgetheilten ganz ähnlich wie die analogen Schwefelverbindungen $(CH_3)_3S . R$ (vergl. *Journ. f. pract. Chem.* [2], **28**, 395) und die analogen Phosphorverbindungen. (Vergl. das folgende Referat.) In Bezug auf die Löslichkeit in Wasser verhalten sich die genannten Methylammoniumsalze den einfachen Ammoniaksalzen beinahe entgegengesetzt. Schotten.

Die Einwirkung der Wärme auf die Salze des Tetramethylphosphoniums, von N. Collie (*Chem. Soc.* 1888, I, 636—640). Tetramethylphosphoniumhydroxyd zerfällt in der Wärme in Sumpfgas und Trimethylphosphinoxyd. Letzteres schmilzt bei 137—138° und siedet bei 214—215°. Das gut krystallisirte Platinsalz hat die Formel: $3(CH_3)_3PO . 2HCl . PtCl_4 . H_2O$; die Oxyde des Triäthyl- und Tribenzylphosphins sind nach der Formel: $4R_3PO, H_2PtCl_6$ zusammengesetzt. Tetramethylphosphoniumchlorid zerfällt in der Wärme in salzsaures Trimethylphosphin und Aethylen; das Sulfat unter Bildung von Trimethylphosphinoxyd und Trimethylphosphinsulfid. Benzoat und Acetat verhalten sich, wie die analogen Ammoniumverbindungen. Das Bicarbonat zerfällt in Trimethylphosphinoxyd, Kohlensäure und Methan. Schotten.

Ueber directe Entstehung von Amidobuttersäure aus Ammoniak und Crotonsäure, von Engel (*Compt. rend.* **106**, 1677—1679). Aehnlich wie an Maleïn- und Fumarsäure (vergl. *diese Berichte* XX., Ref. 557) lagern sich die Elemente des Ammoniaks an *α*-Croton-

säure $CH_3 . CH : CH\ CO_2H$ an. Man löst zu dem Ende 25 g Crotonsäure in 200 ccm wässrigem Ammoniak, welches 100—115 Mol. NH_3 (in mgr) pro 10 ccm enthält, erhitzt die Lösung 10 Stunden lang im Rohr auf 100—105°, verdunstet das Product bis zur Syrupsconsistenz, löst es in Wasser, verjagt daraus das Ammoniak durch Erwärmen mit Bleioxyd und dunstet nach dem Entbleien mit Schwefelwasserstoff ein. Aus dem entstandenen Syrup scheiden sich allmählich beim Stehen oder besser nach Zusatz von Alkohol und Aether farblose, nicht zerfliessliche Krystallbüschel ab, welche aus Amidobuttersäure bestehen, und zwar scheint die β-Amidosäure $CH_3 . CH (NH_2) . CH_2 . CO_2H$ vorzuliegen: die Säure löst sich nämlich in ca. 9 Th. kaltes Wasser und verbindet sich mit frisch gefälltem Kupferoxyd zu einem ziemlich löslichen Salz $(C_4H_8NO_2)_2Cu + 4H_2O$, welches eine himmelblaue wässrige Lösung giebt, während die α-Säure 3.5 Th. Wasser zur Lösung braucht und ein Kupfersalz bildet, welches ziemlich schwer löslich ist und sogar in der Wärme eine nur schwach gefärbte Lösung liefert. Gabriel.

Isomere des Tannins, von Hugo Schiff (*Gazz. chim.* 17, 1887, S. 552—557). Die einbasische und pentalkoholische Digallussäure muss in 2 isomeren Modificationen existiren, je nachdem sich die Carboxylgruppe des einen Moleküls Gallussäure mit dem in Meta- oder Para-Stellung befindlichen Hydroxyl des andern Moleküls verkettet. Man weiss nicht, ob sich beide im natürlichen Tannin oder der künstlich dargestellten Digallussäure finden. Ein anderes Isomeres ist von Böttinger (*diese Berichte* XVII, 1475) dargestellt worden, dem vielleicht die Formel $\begin{matrix} C_6H_2(OH)_2 . COOH \\ C_6H\ (OH)_3 . COOH \end{matrix}$ zukommt. Andere einbasische aber hexaalkoholische Digallussäuren könnten noch von folgender Constitution existiren: $CO < \begin{matrix} C_6H(OH)_3 . COOH \\ C_6H_2(OH)_3 \end{matrix}$. Neun andere isomere einbasische und pentalkoholische Digallussäuren können sich von drei Oxyhydrochinoncarbonsäuren ableiten, ferner drei isomere von der Pyrogallocarbonsäure und zwei von der Phloroglucincarbonsäure. Mit den letzteren beschäftigt sich der Verfasser. Das Kohlensäureanhydrid wurde in das Pyrogallol und Phloroglucin nach der Methode von Senhofer und Brunner (*Monatsheft* 1, S. 474), modificirt von W. Will u. Albrecht (*diese Berichte* XVII, 2098) und von W. Will (*diese Berichte* XVIII, S. 1323) eingeführt. Man erhält das Product weniger gefärbt und in gröfserer Menge, wenn man während dem Sieden einen Kohlensäurestrom durch eine Reihe kleiner Kolben, von denen ein jeder mit 5—10 gr Trioxybenzol beschickt ist, leitet. Ausbeute c. 90 %.

Dipyrogallocarbonsäure $C_{14}H_{10}O_9$. Die aus wässrigem Alkohol umkrystallisirte und im Vacuum getrocknete Pyrogallocarbonsäure zeigt den Schmelzpunkt zu 206—208°, wenn man das Schmelzröhrchen schnell, 215—220°, wenn man es langsam erhitzt. Aehnliche Unterschiede und zwar von 215—245° werden auch bei der Gallussäure beobachtet. Zur Darstellung der Dipyrogallussäure wird die Pyrogallocarbonsäure mit Phosphoroxychlorid zu einem flüssigen Brei zusammengerührt und 6—7 Stunden auf 80—90° erwärmt, die rothbraune und elastische Masse wird zur Entfernung des Phosphoroxychlorids mit Aether extrahirt, dann allmählich in die zehnfache Menge gekühlten Wassers eingetragen und endlich ein Drittel des Volumens concentrirter Schwefelsäure zugegeben. Man filtrirt das Rohproduct ab, wäscht mit Salzsäure und Wasser, trocknet auf Ziegelsteinen und endlich im Vacuum über Kalk. Zur weiteren Reinigung wird noch einmal in wenig Alkohol gelöst, mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure gefällt. Die Dipyrogallocarbonsäure ist ein gelbes Pulver von zusammenziehendem Geschmack, beim Kochen mit Wasser spaltet sie Kohlensäure ab und geht in Pyrogallussäure über. Die wässrige Lösung wird durch Alkaloïde, Mineralsäuren und Salze gefällt, coagulirt Albumin und Leim, entfärbt Jodtinctur. Mit Spuren einer verdünnten Eisenchloridlösung giebt sie eine schwache violette Färbung, die durch Eisenvitriol intensiver wird, obwohl das letztere allein keine Reaction giebt. Eine Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch eine Spur rauchender Salpetersäure kirschroth gefärbt. Mit Baryumacetat erhält man ein Baryumsalz $(C_{14}H_9O_9)_2Ba$, das ebenso wie die mit Essigsäureanhydrid zu erhaltende Acetylverbindung die Säure als eine einbasische und pentalkoholische erweist. — Bei der Darstellung des Pyrogallocarbonsäureäthers haben W. Will u. K. Albrecht (*diese Berichte* XVII., 2100) nur eine Ausbeute von 5—10%, erreicht; man erhält nach dem Verfasser 60%, wenn man die Salzsäure in die kalte alkoholische Lösung einleitet und 2—3 Tage auf 60—70° in geschlossenen Gefässen erwärmt, bis die theilweise ausgefallene Säure sich wieder gelöst hat.

Diphloroglucincarbonsäure $C_{14}H_{10}O_9$. Die Darstellung wird in analoger Weise, wie für die Dipyrogallocarbonsäure angegeben, ausgeführt. Die trockene Substanz ist braunroth, amorph, ziemlich hygroskopisch und zeigt die typischen Eigenschaften der Tannine. Die wässrige Lösung schmeckt weniger zusammenziehend und giebt keine Färbungen mit Eisenchlorid und mit Schwefel- und rauchender Salpetersäure. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wird weiter Wasser abgespalten, die Acetylderivate sind noch nicht genauer untersucht. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder beim Erwärmen der Säure auf 150° erhält man Anhydride, welche den

Phlobaphenen ähnlich sind und vielleicht den Urtypus dieser Verbindungen darstellen; es scheinen hierbei Verkettungen der Kerne einzutreten, so dass die Phlobaphene eher der Rufigallussäure analog wären. Dennstedt.

Anhydride der Kresotinsäure, von Hugo Schiff. Nach von G. Bargioni ausgeführten Versuchen. (*Gazz. chim.* 17, 1887, S. 558 bis 560.) Die Protocatechusäure verhält sich dem Phosphoroxychlorid gegenüber normal (Bildung eines Analogen der Digallussäure), während aus der Orsellinsäure eine Phosphorsellinsäure entsteht. (Siehe *diese Berichte* XVIII, R., S. 158 und 271.) Möglicherweise kann die Methylgruppe in der Orsellinsäure hierbei eine Rolle spielen und die Kresotinsäuren müssten dann ein ähnliches Verhalten zeigen. Die bei 148—149° schmelzende α-Kresotinsäure wahrscheinlich $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{4}{O}H . \overset{5}{C}OOH$ liefert bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid ein in Alkohol lösliches Product, amorph, gegen 100° erweichend, erst bei 130° vollständig geschmolzen, wahrscheinlich ein Tetrakresotid $C_{32}H_{26}O_9$ und ein in Alkohol unlösliches, erst bei 215° erweichend und gegen 250° schmelzend, wahrscheinlich ein Hexakresotid, $C_{48}H_{38}O_{13}$. Das Letztere liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 160°, hauptsächlich α-Kresotinsäureamid, kaum gefärbte feine bei 176° schmelzende Nadeln. Das Anilid stellt weisse bei 52° schmelzende Nadeln dar. Ganz ähnlich verhalten sich die aus dem flüssigen Kresol (Ortho- und Meta-) mit Natrium und Kohlensäure, erhaltenen Säuren, indem sie ähnliche Anhydride liefern, so dass also eine Mitwirkung der Methylgruppe bei der Bildung der Phosphorsellinsäure unwahrscheinlich ist. Dennstedt.

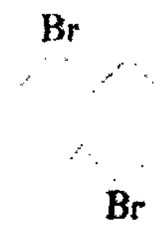
Einwirkung von Siliciumfluorid auf in verschiedenen Flüssigkeiten gelöstes Chinin, von Alfred Cavazzi (*Gazz. chim.* 17, S. 560 bis 565). Bekanntlich vereinigen sich 4 Vol. Ammoniak mit 2 Vol. Siliciumfluorid zu der Verbindung $(NH_3)_2SiFl_4$. Auf vollständig wasserfreies Chinin wirkt Siliciumfluorid nicht ein, wird das Letztere dagegegen über eine Lösung von Chinin in Schwefelkohlenstoff geleitet, so erkält man eine in Schwefelkohlenstoff und Aether unlösliche, durch Wasser zersetzliche Substanz, die nach der Analyse wahrscheinlich aus einem Gemisch von $C_{20}H_{24}N_2O_2 . SiFl_4$ und $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 2SiFl_4$ besteht.

Neutrales kieselfluorwasserstoffsaures Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_2SiFl_6$, wird am bequemsten erhalten, wenn man über eine alkoholische Lösung von Chinin Kieselfluorwasserstoffsäure leitet, bis die zuerst ausgeschiedenen weissen Flocken des neutralen Salzes durch überschüssige Säure wieder in Lösung gegangen sind. Aus der auf 40° erwärmten Lösung wird beim Agitiren mit einem

Glasstabe das saure Salz zersetzt und das neutrale Salz als weisser, krystallinischer, körniger Niederschlag gefällt. Lässt man ohne zu agitiren ruhig stehen, so erhält man gröfsere glänzende Krystalle. Das Salz ist in kaltem Alkohol wenig, leichter in heissem löslich, in Wasser ist es leicht ohne Zersetzung löslich. Dennstedt.

Untersuchungen über Diosma crenata von Pietro Spica (*Gazz. chim.* 18, 1888, S. 1—9). Schon im Jahre 1885 erhielt Verfasser aus den Blättern der Diosma nach Entfernung des in ihnen enthaltenen Oeles eine Substanz, welche er Diosmin nannte, die vollständig verschieden von dem Diosmin von Brandes ist, aber vielleicht identisch mit dem von Landerer. Zur Darstellung werden die Blätter, deren Gehalt an Diosmin nach dem Alter und der Zeit, wann sie gesammelt werden, verschieden ist, zunächst mit Petroleumäther behandelt und dann mit siedendem 80—95procentigem Alkohol ausgezogen. Aus diesen Auszügen gewinnt man Diosmin durch Behandeln mit Ammoniumcarbonatlösung, mit Wasser und Waschen mit kaltem Alkohol und Aether. Das reine Diosmin ist von weisser oder kaum gelblicher Farbe, krystallinisch, geschmack- und geruchlos und löst sich am besten in heissem 80—85 procentigem Alkohol, in kaltem Alkohol ist es unlöslich. Es schmilzt bei 243—244°, wenn man das Schmelzröhrchen in das bereits auf ca. 235° erwärmte Bad hineinträgt, erwärmt man dagegen allmählich, so färbt es sich schon wenig über 200° und der Schmelzpunkt ist nicht scharf. Das Diosmin offenbart sich als ein verhältnissmässig schwer spaltbares Glucosid. Durch Kochen mit Salzsäure oder mit ca. 3—4 procentiger Schwefelsäure wird es in eine bei 120—130° schmelzende krystallinische Substanz und in verdünnter Lösung schwach rechts drehende Glycose gespalten. Das Verhalten des Diosmins erinnert an das Hesperidin, die Analysen stimmen hiermit jedoch nicht überein, ebensowenig der Schmelzpunkt des Spaltungsproductes, der für das Hesperidin von E. Hoffmann, Tiemann und W. Will bei 216° angegeben wird. Vor kurzer Zeit sind von Y. Shimoyama (*Archiv der Pharmacie*) Hesperidinkrystalle in den Blättern von Diosma abgelagert gefunden worden. Verfasser bezweifelt dagegen die Identität des Diosmins mit dem Hesperidin und führt zur Begründung ferner an, dass auch die zwischen 100—180° getrocknete Substanz bei der Analyse nicht die Zusammensetzung des Hesperidins zeigt. Hält man an der Identität fest, so muss man annehmen, dass der von E. Hoffmann, Will und Tiemann gegebene Schmelzpunkt für das Hesperidin auf einem Irrthum (Druckfehler?) beruht und dass das über 100° getrocknete Hesperidin eine andere als die von jenen Forschern angegebene Zusammensetzung habe, was wenig wahrscheinlich ist. Dennstedt.

Ueber α-Monobromphtalsäure, von J. Guareschi (*Gazz. chim.* 18, S. 10—13). Durch Oxydation des bei 131.5° schmelzenden Bibromnaphtalins, dem zweifelsohne die Formel



zukommt, mit Chromsäureanhydrid in eisessigsaurer Lösung erhält Verfasser die α-Monobromphtalsäure. Die Eigenschaften der Säure, ihrer Salze und des Anhydrides sind im Wesentlichen dieselben, wie sie schon früher vom Verfasser angegeben worden sind (siehe *diese Berichte* XVII, Ref. 140), nur wird der Schmelzpunkt der Säure jetzt zu 178.5° (früher 174—176°) und der des Anhydrides zu 133—134° (früher 131—132°) angegeben. Die β-Säure ist diejenige von Nourrison, Schmp. 168°, ihr Anhydrid schmilzt bei 106—108°. Die bei 138—140° schmelzende Bromphtalsäure von Faust und Pechmann mit dem bei 60—65° schmelzenden Anhydrid ist nach dem Verfasser ein Gemisch von α- und β-Säure. Donnstedt.

Untersuchungen über die Synthese der Albumin- und Proteïnsubstanzen von P. Schützenberger (*Compt. rend.* 106, 1407 bis 1410). Um die bei der Zerlegung der Proteïnsubstanzen mittelst Baryt (vergl. *diese Berichte* XIX, Ref. 30) u. A. entstehenden Leuceïne, $C_nH_{2n-1}NO_2$ (n = 4—6) künstlich darzustellen, erhitzt man die pulverisirten Zinksalze von Leucinen, $C_nH_{2n-1}NO_2$, (z. B. von Glycocoll, $C_2H_5NO_2$, Alanin, $C_3H_7NO_2$) mit überschüssigem Zinkoxyd und Aethylenbromid im Rohr auf 140—160° 5—6 Stunden lang. Das halbgeschmolzene Reactionsproduct wird in Wasser gelöst, mit etwas überschüssigem Baryt versetzt, filtrirt, das Filtrat vom Zink resp. Baryt, resp. Brom durch Schwefelwasserstoff, resp. Schwefelsäure resp. Silbercarbonat befreit, das Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt, die Lösung im Vacuum eingetrocknet, der Rückstand mit heissem Alkohol extrahirt, der Auszug verdunstet, und aus dem dabei verbleibenden Rückstand das synthetische Leuceïn mit kaltem Alkohol extrahirt. Das Product ist nach wiederholter Reinigung eine sehr zerfliessliche Masse, welche alle Eigenschaften des aus Albumin oder Gelatine erhältlichen Leuceïns zeigt. Verfasser giebt folgende Reactionsgleichungen: $C_2H_5NO_2 + C_2H_4Br_2 = 2\,HBr + C_4H_7NO_2$ (Leuceïn); $C_3H_7NO_2 + C_2H_4Br_2 = 2\,HBr + C_5H_9NO_2$ (Leuceïn); oder $2\,C_2H_5NO_2 + 2\,C_2H_4Br_2 = 4\,HBr + C_8H_{14}N_2O_4$. Gabriel.

Ueber Cinchonilin, von E. Jungfleisch und E. Léger (*Compt. rend.* 106, 1410—1413). Das aus dem Cinchonin mittelst Schwefelsäure gewonnene Cinchonilin, $C_{19}H_{22}N_2O$ (*diese Berichte* XXI,

Ref. 89) krystallisirt in rhomboïdalen Prismen, schmilzt gegen 259°, sublimirt beim schnellen Erhitzen, zeigt in 1-procentiger wässriger Lösung, mit 2 resp. 4 HCl angesäuert, die Drehung $[\alpha]_D = + 220.53^0$ resp. 224.84 und bildet Salze mit 1 und 2 Aeq. Säure, von denen letztere sehr leicht wasserlöslich sind. $(C_{19}H_{22}N_2O)\,PtCl_4 + 1^1/_2\,H_2O$ gelbe Krystalle; $C_{19}H_{22}N_2O$. HCNS flache Prismen vom Schmp. 203°; das Succinat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2C_4H_6O_4 + 6\,H_2O$ hexagonal, schmilzt entwässert bei 207°; das Tartrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2C_4H_6O_6 + H_2O$ seidenglänzende Nadeln, schmilzt bei 214°; $(C_{19}H_{22}N_2O_2)_2C_2H_2O_4 + 4\,H_2O$ Prismen; $C_{19}H_{22}N_2O$. CH_3J farblose Prismen, sehr leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich, schmilzt gegen 252°; $C_{19}H_{22}N_2O$. $2\,CH_3J + 1^1/_2\,H_2O$, aus Holzgeist in hellgelben, hygroskopischen Blättchen, schmilzt wasserfrei gegen 213°; $C_{19}H_{22}N_2O$. $C_2H_5J + H_2O$ farblose Nadeln, schmilzt wasserfrei gegen 245° unter Zerfall; $C_{19}H_{22}N_2O$. $2\,C_2H_5J$, gelbe, gegen 251° schmelzende Nadeln; $C_{19}H_{22}N_2O$. $2\,C_2H_5Br$ farblose, gegen 215° schmelzende, sehr wasserlösliche Krystalle.

Gabriel.

Synthesen mittels des Cyanessigesters; Cyanbernstein- und Cyantricarballylsäureester, von Albert Haller und L. Barthe (*Compt. rend.* 106, 1413—1416; vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 353 bis 354). Um Cyanbernsteinsäureester, $CO_2C_2H_5$. $CH(CN)$. CH_2 . $CH_2CO_2C_2H_5$ zu erhalten, lässt man auf vermischte Lösungen von 22 g Cyanessigester in 20 g Alkohol und 4.6 g Natrium in 100 g Alkohol, 24.5 g Chloressigester am Rückflusskühler einwirken, bis die alkalische Reaction verschwunden ist. Das Reactionsproduct wird vom Chlornatrium abfiltrirt, der Alkohol verjagt und der Rückstand mit Aether extrahirt. Das Extract wird verdunstet und im Vacuum wiederholt rectificirt, wobei der gewünschte Ester als wasserunlösliches Oel hauptsächlich zwischen 157—160° unter 14 mm Druck übergeht. Die zwischen 185—200° übergehende Fraction erstarrt freiwillig oder beim Abkühlen zu farblosen Krystallen, welche bei 40—41° schmelzen, sich in Alkohol und Aether nicht in Wasser lösen und aus Cyantricarballylsäureester, (CN) . $(CO_2C_2H_5)$: C : $(CH_2$. CO_2 . $C_2H_5)_2$ bestehen. Letzterer ist offenbar aus dem zuerst gebildeten Cyanbernsteinsäureester hervorgegangen, da er auch direct aus diesem (10 g) durch Einwirkung von Natriumalkoholat (1.15 g Natrium in 30 g Alkohol) und Chloressigester (7 g) erzeugt werden konnte. Gabriel.

Darstellung des Benzoylcyanessigsäuremethylesters und des Cyanacetophenons von L. Barthe (*Compt. rend.* 106, 1416—1419). Nach Maassgabe der Vorschrift von Haller (*diese Berichte* XIX, Ref. 15) hat Verfasser den Methylester der Benzoylcyanessigsäure $(C_7H_5O$.$)(CN)$. CH . CO_2CH_3 (16.3 g) dargestellt aus 20 g cyan-

essigsaurem Methyl, einer Lösung von 4.6 g Natrium in 100 g Holzgeist und einer Mischung von 28 g Benzoylchlorid mit 60 g Aether. Der neue Ester bildet alkohollösliche Prismen vom Schmp. 74°, färbt sich mit Eisenoxydsalzen roth, liefert ein Natriumsalz $C_{11}H_8NaNO_3$ in farblosen, bei 120—125° zerfallenden Krystallen, und ein Barytsalz $(C_{11}H_8NO_3)Ba + H_2O$ in Krystallwärzchen, und zerfällt durch 10stündiges Kochen mit 30 Th. Wasser in Kohlensäure, Holzgeist und Haller's (l. c.) Cyanacetophenon. Gabriel.

Vorläufige Mittheilung über die Constitution des Natriumacetessigesters und Natriummalonsäureesters von Arthur Michael (*Americ. Chem. Journ.* **10**, 158—160). Die Verbindung, welche durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumacetessigester entsteht, der Acetylmalonsäureester von Conrad und Guthzeit, ist durchaus verschieden von derjenigen, welche Lange aus Acetylchlorid und Natriumalonsäureester dargestellt hat. Die erstere Substanz wird in der Kälte von starken alkalischen Lösungen nicht gelöst und nicht zersetzt; von verdünnten Laugen wird sie langsam gelöst und in Aceton Alkohol und Carbonate zerlegt. Acetylchorid und Natriumacetessigester vereinigen sich zu zwei Producten, welche durch Destillation im Vacuum getrennt werden können, zu Mono- und Diacetylmalonsäureäther. Das Monoacetylderivat siedet im Vacuum bei einer um 5° niedrigeren Temperatur als sein aus Acetessigester gewonnenes Isomeres und wirkt als starke Säure. Es löst sich sofort in Alkalien und wird durch Mineralsäuren unverändert gefällt. Mit Natriumäthylat bildet es das weisse krystalline Natriumderivat, während die Verbindung von Conrad und Guthzeit den Acetessigäther regenerirt. Durch Behandlung von Natriummalonsäureäther mit einer Lösung von Chlorkohlensäureäther in Benzol bei Siedetemperatur erhielten die genannten beiden Forscher die von ihnen als Methenyltricarbonsäureäther beschriebene Verbindung. Verfasser stellte den Natriummalonsäureäther durch Einwirkung von Natrium auf eine verdünnte ätherische Lösung von Malonsäureäther dar und brachte den Chlorkohlensäureäther direct zu dem Reactionsproducte. Der so erhaltene Körper ist nur in seinen physikalischen Eigenschaften dem von Conrad und Guthzeit beschriebenen ähnlich, in den chemischen wesentlich verschieden. Er wird von ätzenden und kohlensauren Alkalien gelöst und durch Säuren unverändert aus der Lösung gefällt; mit alkoholischem Natriumäthylat bildet er sofort das beständige Natriumderivat. — Aus den Ergebnissen mit dem Malonsäureäther zieht Verfasser den Schluss, dass, wenn auch dem freien Acetessigester die Constitutionsformel $CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5$ unzweifelhaft zukommt, doch der Natriumacetessigester durch die Formel $CH_3 . CONa . CH . COOC_2H_5$ dargestellt werden müsse. Das Product aus Chlor-

kohlensäureäther und Natriumacetessigester sei $CH_3 . COCOOC_2H_5 . CH . COOC_2H_5$; diese Constitution erklärt die neutralen Eigenschaften der Verbindung und das Verhalten gegen Alkalien; der vom Malonsäureäther abstammende Körper sei der wahre Acetylmalonsäureester und seine Constitution daher $CH_3 . CO . CH (COOC_2H_5)$. Die verschiedenen Eigenschaften des Methenyltricarbonsäureäthers von Conrad und Guthzeit und des vom Verfasser erhaltenen Aethers deuten an, dass, wenn Natrium an die Stelle von Wasserstoff im Malonsäureäther tritt, an erster Stelle $CHNa (COOC_2H_5)_2$ gebildet werde; diese Verbindung gehe durch Einfluss von Wärme in Folge des Verbindungsbestrebens zwischen Sauerstoff und Natrium in $C<^{OC_2H_5}_{ONa} . CH . COOC_2H_5$ über. Sonach sei die Verbindung von Conrad und Guthzeit $C<^{OC_2H_5}_{OCOOC_2H_5} . CH . COOC_2H_5$; der vom Verfasser bei niedrigerer Temperatur erhaltene Körper sei dagegen der wahre Methenyltricarbonsäureäther. Schertel.

Ueber das ätherische Oel aus Eucalyptus globulus, von R. Voiry (*Compt. rend.* 106, 1419—1421). Das grünlich gelbe Oel dreht $+4^0 24'$ in 0.1 m langer Schicht, hat die Dichte 0.932 bei 0^0, erstarrt bei -50^0 zu Krystallen, welche erst gegen -10^0 schmelzen, und liefert bei der Fractionirung, welche bis 180^0 unter gewöhnlichem Druck und darüber hinaus unter 40 mm Druck vorgenommen wurde, folgende Producte: Wasser, Ameisen- und Essigsäure, Butyl- und Valeraldehyd, zwischen $158-160^0$ ein rechtdrehendes Terpentin ($[\alpha]_D = +40^0$) und zwischen 170—175 Eucalyptol ($^2/_3$ des Gesammtöls), welches durch wiederholtes Ausfrieren gereinigt wurde, bei 0^0 erstarrt, bei ca. $+1^0$ schmilzt und die Dichte 0.940 bei 0^0 besitzt. Unter vermindertem Druck destillirten: ein Terpilenol $C_{10}H_{18}O$ bei $130-135^0$, sowie dessen Essig-, Butter- und Baldriansäureester, schliesslich Polymere $(C_{10}H_{16})x$ und harzige Körper. Auch ein schwefelhaltiges Product wurde beobachtet. Gabriel.

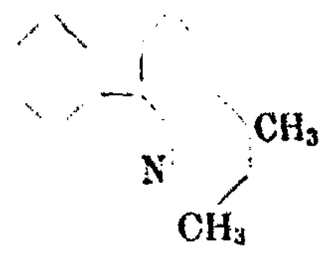
Ueber Cajeputöl von R. Voiry (*Compt. rend.* 106, 1538—1541). Das Cajeputoel riecht wenig angenehm, ist grün gefärbt, dreht -2^0 in 0.1 m langer Schicht, hat die Dichte 0.934 bei 0^0 und erstarrt bei -50^0 zu Krystallen vom Schmp. -8^0. Das Oel ist dem Eucalyptusöl ähnlich und wurde wie dieses (s. vorher) der Fractionirung unterworfen, wobei folgende Substanzen resultirten: Aldehyde (Butter- und Valeraldehyd), ein linksdrehendes Terpentin $C_{10}H_{16}$ (bei 155^0), Benzaldehyd (ca. 165^0) und Cajeputol (identisch mit Eucalyptol), welches $^2/_3$ des gesammten Oels ausmacht ($175-180^0$). Die oberhalb 180^0 siedenden Antheile wurden unter vermindertem Druck (40 mm) destillirt: dabei ging zwischen $130-140^0$ eine Fraction über, welche nach der Behandlung mit alkoholischem Kali Terpilenol $C_{10}H_{18}O$

(D = 0.947, inactiv, nach dem Abkühlen auf Zusatz einer Spur festen Kautschinhydrates erstarrend) ergab. Oberhalb 140° destillirten Ester des Terpilenols, Kohlenwasserstoffe und Harze. Gabriel.

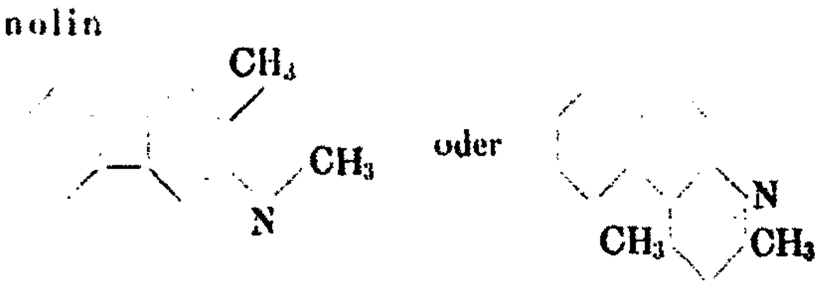
Ueber die Verbindung der Anhydride des Mannits mit Bittermandelöl, von J. Meunier (*Compt. rend.* 106, 1425—1426). Durch ein Gemisch von 10 g Mannit, 20 g absolutem Alkohol und 5 g geschmolzenem Chlorzink leitet man Chlorwasserstoff und lässt das Ganze 1—2 Tage stehen, giesst dann die obere klare Schicht vom unveränderten Mannit ab und versetzt sie mit $^1/_5$ Bittermandelöl, wonach sie alsbald zu einer Krystallmasse erstarrt. Letztere wird abgesogen, mit Wasser und Alkohol gewaschen und aus 25—30 Th. siedendem Benzol unkrystallisirt. Man gewinnt auf diese Weise farblose Nadelbüschel, welche bei 207° (unc.) unter sehr geringem Zerfall schmelzen, durch Alkalien nicht, aber leicht durch Säuren unter Abspaltung von Bittermandelöl zerlegt werden und die Formel $C_6H_8O_3 . 3C_7H_6O$ besitzen. Gabriel.

Vorkommen der Aepfelsäure im Schweiss der Pflanzenfresser, von A. und P. Buisine (*Compt. rend.* 106, 1426—1428). Verfasser haben Aepfelsäure aus den Wollwaschwässern isolirt. (Vergleiche auch *diese Berichte* XX, Ref. 709, 386 etc.) Gabriel.

Zwei Naphtochinoline hat Alphonse Combes (*Compt. rend.* 106, 1536—1538) ähnlich wie andere Basen (*diese Berichte* XXI, Ref. 138) aus dem Acetylaceton und α- resp. β-Naphtylamin dargestellt. α-Dimethylnaphtochinolin



wird erhalten, wenn man ein äquimoleculares Gemisch von α-Naphtylamin und Acetylaceton kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, dann in concentrirter Schwefelsäure löst, $^1/_2$ Stunde auf 100° erwärmt, in Wasser giesst und die Lösung allmählich mit Ammoniak versetzt, wobei sich die neue Base abscheidet. Sie bildet lange Nadeln, schmilzt bei 44°, siedet bei ca. 360—362° und bildet ein wasserhaltiges Chloroplatinat, welches violett und nach dem Trocknen violettbraun ist und unter Zerfall bei 260° schmilzt. — β-Dimethylnaphtochinolin



wird auf analogem Wege gewonnen, schmilzt bei 66—67°, destillirt unter starker Röthung bei 380° und giebt ein grünlichgelbes Platinsalz, welches gegen 220° ohne zu schmelzen zerfällt. Als Nebenproduct tritt eine Sulfosäure der Base, $C_{15}H_{13}NSO_3$, als gelbes Pulver auf. Gabriel.

Beitrag zur Kenntniss der Ptomaïne von Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* **106**, 1604 — 1605). Verfasser hat einige weitere Salze der kürzlich (*diese Berichte* XXI, Ref. 359) beschriebenen Fäulnissbase $C_8H_{11}N$ dargestellt, nämlich: $(C_8H_{11}N.HCl)_2HgCl_2$ und $2(C_8H_{11}N.HCl).3HgCl_2$ in farblosen, alkoholunlöslichen Nadeln, welche sich an feuchter Luft verändern, und $(C_8H_{11}N)CH_3J$ in feinen, alkohollöslichen Nadeln, welche sich an der Luft nur langsam zersetzen. Gegen alkoholisches Kali verhält sich das Jodmethylat ähnlich wie die Jodmethylate der Pyridinbasen (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 88). Gabriel.

Ueber die chemische Wirkung und die vegetativen Veränderungen des Protoplasmas, von A. P. Fokker (*Compt. rend.* **106**, 1621). Der Verfasser hatte früher (1887) gezeigt, 1) dass unter Ausschuss von Mikroben das Protoplasma frisch getödteter Thiere den Zucker in Säure und die Stärke in Zucker zu verwandeln vermag, und dass 2) die Blutkörperchen, in schwachsaure Nährlösung gebracht, eine Art von Vegetation (Hämatocytes) hervorrufen. Verfasser findet nun, dass durch Chloroform, welches die Entwickelung der Mikroben unterdrückt, aber auf die nicht organisirten Fermente keine Einwirkung zeigt, die sub 1 erwähnte Erscheinung nicht beeinflusst, dagegen die sub 2 erwähnte Vegetation verhindert wird. Gabriel.

Das Vanillin in den Samen von Lupinus albus, von G. Campani und S. Grimaldi (*Gazz. chim.* XVII, 1887, S. 545—547). Die zerriebenen Lupinen wurden in einer Glasretorte auf dem Wasserbade mit einem starken Dampfstrom destillirt. Die übergegangene klare Flüssigkeit reagirte neutral, entfärbte jedoch nach einiger Zeit Lackmus. Sie wurde auf den zehnten Theil ihres Volumens eingedampft, mit der doppelten Menge Aether ausgeschüttelt. Nachdem der grösste Theil des Aethers abgesotten, schied sich beim freiwilligen Verdunsten des Restes eine braune krystallinische Masse ab, die durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle weiss und krystallinisch erhalten wurde und sich nach allen Eigenschaften als Vanillin erwies. Aus 16,5 kg Lupinen wurden 4 cgr gewonnen. Verfasser lassen es unentschieden, ob das Vanillin in den Samen im freien Zustande existirt. Dennstedt.

Untersuchungen über die Constitution des Quassiins von V. Oliveri (*Gazz. chim.* XVII, 1887, S. 570—577). Darstellung der Quassiinsäure: 5 g Quassiin werden mit 80 ccm rauchender mit der Hälfte Wasser verdünnter Salzsäure im geschlossenen Rohr eine Stunde auf 100° erwärmt, man filtrirt von ausgeschiedenem Harz und fällt mit Wasser. Der getrocknete Niederschlag wird mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute 12 — 18 g. Nach den Analysen wird die früher gegebene Formel $C_{30}H_{40}O_{10}$ in $C_{30}H_{38}O_{10}$ umgeändert. Die Säure krystallisirt in kleinen monoklinen Prismen mit 1 Mol. Wasser, das bei 100° entweicht. Schmp. 244—245° unter Zersetzung. Sie ist in siedendem Alkohol löslich, wenig in kaltem Alkohol und Aether, 100 g Wasser von 23° lösen 0,0043 g. Die neutrale ammoniakalische Lösung fällt Lösungen von Quecksilberchlorid, Bleiacetat, Kupfersulfat und Eisenchlorid. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden werden nicht gefällt. Silbernitratlösung wird in der Wärme bei überschüssigem Ammoniak reducirt. Das Quassiin unterscheidet sich von der Quassiinsäure um C_2O_5, es bildet bei der Einwirkung von Salzsäure ein Alkylchlorid, das beim Verseifen mit alkoholischem Kali einen Alkohol liefert, der nicht Aethylalkohol ist und mit Kaliumsulfhydrat ein sehr niedrig siedendes Mercaptan, das nur Methylmercaptan sein kann. Verfasser schliesst daraus, dass das Quassiin der Dimethyläther der zweibasischen Quassiinsäure ist. Salze der Quassiinsäure: Baryumsalz $C_{30}H_{36}O_{10}Ba + 7H_2O$, Bleisalz $C_{30}H_{36}O_{10}Pb + 6H_2O$, Eisenoxydsalz $(C_{30}H_{36}O_{10})_3Fe_2$. Das Dioxim der Quassiinsäure $C_{28}H_{36}O_8(CNOH)_2$ wird erhalten, wenn man 10 g Quassiin in kohlensaurem Natron löst, eine Lösung von 6 g salzsaurem Hydroxylamin hinzufügt und den entstandenen Niederschlag aus mit der gleichen Menge Wasser verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Rechtwinklige Prismen von gelblicher Färbung bei 228—230° unter Zersetzung schmelzend. — Bei der Reduction des Quassiins mit Jodwasserstoffsäure wurde ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen erhalten, aus dem eine Fraction 188—195°, und eine zweite 220—240° näher untersucht wurden. Die erste Fraction von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ enthielt wahrscheinlich α-Durol, sie lieferte eine gegen 200° schmelzende Bromverbindung. Die zweite Fraction hatte die Zusammensetzung $C_{14}H_{16}$ und gab eine in weissen Nadeln krystallisirende gegen 150° schmelzende Bromverbindung. Aus dem Destillationsrückstand konnte eine bei 220° schmelzende, in schönen gelblichen Nadeln krystallisirende Bromverbindung dargestellt werden, wahrscheinlich Bibromanthracen. Aus seinen Versuchen schliesst der Verfasser, dass das Quassiin 4 alkoholische Hydroxylgruppen, 2 Carboxymethylgruppen und 2 Ketongruppen enthält. Aus noch nicht veröffentlichten weiteren Versuchen folgert er, dass der Fundamentalkern das Anthrachinon ist.

Dennstedt.

Notiz über Morphin von O. Hesse (*Pharm. Journ. Trans.* 1888, 801). Bezugnehmend auf eine Mittheilung von Dott (vgl. *diese Berichte* XXI, 300, Ref.) theilt der Verfasser mit, er habe bereits früher darauf hingewiesen, dass das Morphin sein Krystallwasser bei Temperaturen unter 100° verliere. Auch bestreitet er die Richtigkeit der von Dott aufgestellten Formel $8C_{11}H_{19}NO_3 . 9H_2O$, da seine eigenen Analysen für den Gehalt von 1 Mol. Wasser auf 1 Mol. Morphin sprechen. Endlich wird darauf aufmerksam gemacht, dass, entgegengesetzt den Angaben einiger Bücher, Morphin nicht bei 120°, sondern erst gegen 230° unter Zersetzung schmilzt. Freund.

Cocagerbsäure aus den Blättern von in Indien gewachsenem Erythroxylon Coca, von C. J. H. Warden (*Pharm. Journ. Trans.* 1888, 185). Werden Cocablätter mit Alkohol, dem man etwas Schwefelsäure hinzugefügt hat, extrahirt, so hinterbleibt beim Verdunsten des Alkohols eine halbflüssige Masse. Man übergiesst dieselbe mit ganz verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Aether. Der grösste Theil harziger Producte geht alsdann in Lösung, und rohe Cocagerbsäure bleibt in der wässrigen Flüssigkeit suspendirt. Durch Behandlung mit Aether und Alkohol und durch Krystallisation aus heissem Wasser gereinigt, stellt die Säure ein schwefelgelbes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, welches in kaltem Wasser, absolutem Alkohol und Chloroform nur sehr wenig löslich ist. Bei 20.5° löst sich ein Theil des Körpers in 35.75 Theilen Wasser; der Schmelzpunkt liegt bei 189—191°. Die analytischen Zahlen deuten auf die Formel $C_{17}H_{22}O_{10}$. Freund.

Beiträge zur chemischen Kenntniss der Bukublätter von Y. Shimoyama (*Arch. d. Pharm.* (3) 26, 403—417). Aus dem Oele der Bukublätter hat Flückiger einen eigenthümlichen Bestandtheil, das Diosphenol, abgeschieden, für welches er die Formel $C_{10}H_{16}O$ aufstellte. Spica hat diese Substanz für Oxycampher erklärt und ihr die Formel $C_{10}H_{16}O_2$ zuertheilt. Die Analysen und Dampfdichtebestimmungen, welche der Verfasser angestellt hat, sprechen für letztere Formel. Um die Phenolnatur des Körpers zu kennzeichnen, wurde zunächst versucht, eine Natriumverbindung desselben herzustellen. Fügt man Natrium zu einer Lösung der Verbindung in Benzol, so findet reichliche Wasserstoffentwicklung statt. In analysenreinem Zustande konnte das Natriumsalz jedoch nicht erhalten werden. Leicht dagegen gelingt die Darstellung eines Methyl- und Aethyläthers, wenn man zur alkoholischen Lösung des Diosphenols ein Aequivalent Kaliumhydroxyd und einen Ueberschuss von Jodmethyl resp. Jodäthyl hinzusetzt. Beim Verdünnen des Reactionsproductes mit Wasser scheidet sich dann ein Oel ab, welches durch Destillation gereinigt wird. Der Methyläther ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 232—235° siedet; das Aethyl-

diosphenol siedet bei 270—272°. Durch Digestion von Diosphenol mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid im Rohr bei 145° entsteht ein Acetylderivat, welches bei 269—272°, aber nicht ohne Zersetzung siedet, weshalb eine Analyse nicht angestellt wurde. Der Körper ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser unlöslich. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Diosphenol konnte eine Sulfosäure in reinem Zustande nicht gewonnen werden; ebenso wenig gelang die Einführung einer Carboxylgruppe, als man Kohlensäure über geschmolzenes Diosphenol leitete, in welches Natrium eingetragen worden war. Da das Diosphenol, wie auch sein Methyl-, Aethyl- und Acetylderivat stark reducirende Eigenschaften besitzen, so lag die Vermuthung nahe, dass das zweite Sauerstoffatom in Form einer Aldehydgruppe vorhanden sei. Kocht man Diosphenol 15 Stunden mit alkoholischer Kalilauge, verdünnt dann mit Wasser und destillirt, so geht etwas unverändertes Product über. Säuert man die Flüssigkeit nach dem Verdampfen des Alkohols mit Salzsäure an, so sondert sich ein bald zu Krystallen erstarrendes Oel ab. In reinem Zustande scheidet sich die Substanz aus siedendem Wasser in weissen Krystallen ab, die bei 96—97° schmelzen und vom Verfasser als Diolsäure bezeichnet werden. Ihre Zusammensetzung ist $C_{10}H_{18}O_3 + H_2O$; sie ist also aus dem Diosphenol durch Aufnahme von einem Molekül Wasser entstanden. Das Baryumsalz krystallisirt aus siedendem Wasser und hat die Formel $(C_{10}H_{17}O_3)_2Ba + 5H_2O$, das Silbersalz ist fast unlöslich. Durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Diosphenol wurde eine Säure gewonnen, die jedenfalls mit der Diolsäure identisch ist. Nur liegt der Schmelzpunkt 10° niedriger. Bei der Behandlung einer alkalischen Lösung von Diosphenol mit Natriumamalgam entsteht ein alkoholartiger Körper, der Diolalkohol. Derselbe krystallisirt in Prismen, die bei 159° schmelzen und sich nur spärlich in Alkohol und Aether lösen. Der Körper hat die Formel $C_{10}H_{18}O_2$, ist also durch Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen entstanden. Mit Natriumbisulfit giebt das Diosphenol eine Verbindung, die sich in silberglänzenden, Krystallen abscheidet. Endlich wurde noch ein Bromderivat von der Formel $C_{10}H_{14}Br_2O_2$ untersucht. Freund.

Ueber Wrightin und Oxywrightin von Hermann Warnecke (*Arch. der Pharm.* (3) 26, 281—292). (Vgl. *diese Berichte* XXI, 406, Ref.) Lässt man Wrightin in schwefelsaurer Lösung mit Jodsäure einige Zeit in Berührung, schüttelt das ausgeschiedene Jod dann mit Chloroform aus und versetzt die wässrige Flüssigkeit mit Ammoniak, so scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab, der durch Krystallisation aus siedendem Alkohol gereinigt wird. Der Verfasser bezeichnet den neuen Körper mit dem Namen »Oxywrigthin«; es ist jedoch zweifelhaft, ob in demselben ein chemisches

Individuum vorliegt. Die Analysen des reinen Alkaloïdes sowie des Methyloxywrightinjodides deuten auf ein constantes Gemisch von 4 Molekülen $C_{12}H_{21}NO$ und 1 Molekül $C_{12}H_{19}NO_2$; die Salze leiten sich jedoch besser von der Formel $C_{12}H_{21}NO$ ab. Das Oxywrightin bildet farblose, derbe Krystallnadeln von stark alkalischer Reaction und bitterem Geschmack, welche bei 294° schmelzen. Der Körper ist in Säuren leicht, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Das Platindoppelsalz hat die Zusammensetzung $(C_{21}H_{21}NO . HCl)_2 . PtCl_4 3H_2O$; das Chlorhydrat, $C_{22}H_{21}NO . HCl$, wie auch das Nitrat, $C_{22}H_{21}NO . HNO_3$, krystallisirt in Blättchen, das Sulfat, $(C_{22}H_{21}NO)_2 H_2SO_4 . 3^1/_2H_2O$ und das Oxalat, $(C_{12}H_{21}NO)_2 . H_2C_2O_4 . 3H_2O$, in Nadeln. Durch Digestion von Oxywrightin mit Methylalkohol und Jodmethyl wird das Methyloxywrightinjodid, $4C_{12}H_{21}NO . CH_3J + 1C_{12}H_{19}NO_2 . CH_3J$ gewonnen. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol und setzt sich mit Silberoxyd zum Methyloxywrightinhydroxyd um. Im Harn von Fleischfressern wie von Pflanzenfressern findet sich Oxywrightin nach subcutaner Injection von Wrightin. Freund.

Physiologische Chemie.

Ueber das erneute Vorkommen von giftigen Miessmuscheln in Wilhelmshaven, von Max Wolff (*Arch. f. pathol. Anat.* **110**, 376—380). In Fortsetzung zu den (*diese Berichte* XIX, Ref. 585, 587) referirten Beobachtungen berichtet Max Wolff über die Schwankungen in dem Vorkommen und die Giftigkeit der Muscheln. Herter.

Ueber die Anwesenheit einer Entzündung erregenden Substanz in Nährflüssigkeiten oder natürlichen Säften, in welchen gewisse Mikroben vegetirt haben, von S. Arloing (*Compt rend.* **106**, 1365—1368). Verfasser hat constatirt, dass die Nährflüssigkeiten, in welchen man die bei der contagiösen Peripneumonie des Rindviehes auftretenden Mikroorganismen vegetiren lässt, ihre entzündungserregenden Eigenschaften beibehalten nach Abtödtung der Mikroben: die genannte Wirkung wird wahrscheinlich durch eine von den Mikroben abgesonderte amorphe Materie verursacht. Der nämliche Stoff findet sich in den Säften des von Peripneumonie befallenen Rindviehes vor. Gabriel.

Ueber eine Substanz organischen Ursprungs, durch welche Schwefel in der Kälte zu Schwefelwasserstoff wird, von J. de Reyl-Pailhade (*Compt. rend.* 106, 1683—1684). Wenn man Bierhefe absaugt und mit 86grädigem Alkohol unter häufigem Schütteln 2 Tage lang in einer verschlossenen Flasche in Berührung lässt, so erhält man durch Decantiren und Filtriren eine schwach gelbliche, klare, wenig saure Lösung. Letztere besitzt die Fähigkeit, mit alkoholbenetztem Schwefel zusammengebracht, Schwefelwasserstoff zu entwickeln. Diese Reaction tritt lebhafter bei 35—40° als bei 0° auf, unterbleibt aber, wenn die alkoholische Lösung 2 Stunden lang auf 70° erhitzt worden war oder längere Zeit gestanden hatte. Die nämliche, Schwefelwasserstoff bildende Substanz ist in etwas anderer, und zwar alkoholunlöslicher Form in thierischen Geweben enthalten: so zeigt z. B. das Muskelgewebe eines frisch geschlachteten Rindes nach Maceration mit Alkohol die nämliche Reaction wie die oben erwähnte alkoholische Lösung. Verfasser nennt die schwefelwasserstoffbildende Substanz Philothion. Gabriel.

Neue Untersuchungen über die antiseptischen Wirkungen des α- und des β-Naphtols von J. Maximovitsch (*Compt. rend.* 106, 1441—1443. Vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 188). Verfasser bestimmt die wirksame Dosis der beiden Naphtole gewissen Mikroben gegenüber. Gabriel.

Ueber die Ausscheidung der Aetherschwefelsäuren im Urin bei Krankheiten von Georg Hoppe-Seyler (*Zeitschr. für physiol. Chem.* XII, 1—32). Nach eingehender Besprechung der Literatur, besonders der pathologischen Angaben Brieger's (*Zeitschr. für klin. Med.* III, 465) theilt Verfasser seine Beobachtungen mit. Bei 4 Gesunden wurde das Verhältniss der präformirten Schwefelsäure zur Aetherschwefelsäure $\frac{A}{B}$ im Tagesurin gleich 11.4 bis 12.4 gefunden. Bei Kranken mit Peritonitis sank dies Verhältniss bis auf 1.8 und 1.2, indem die Aetherschwefelsäuren vermehrt auftraten. Bedingt wird diese Vermehrung, entsprechend den Anschauungen der Autoren, durch die bei Peritonitis wie bei Ileus etc. eintretende Störung der Resorption im Darm, welche zu reichlicherer Bildung aromatischer Fäulnissproducte führt. Dieses Sinken von $\frac{A}{B}$ findet nicht statt bei einfacher Koprostase und fehlt meist bei Typhus abdominalis. Fäulnissvorgänge im Organismus ausserhalb des Darmkanals bedingen ebenfalls ein Sinken des Verhältnisses $\frac{A}{B}$. Statt des gewöhnlich im normalen Menschenurin überwiegenden Skatoxyl tritt bei Peritonis Indoxyl auf. Herter.

Zur Kenntniss der antibacteriellen Wirkung des Jodoforms, von A. Neisser (*Arch. f pathol. Anat.* 110, 281—313).

Ueber die Entbindung freien Stickstoffs bei der Fäulniss und Nitrifaction, von O. Kellner und T. Yoshii (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 11, 95—112). Kellner (*diese Berichte* XVIII, Ref. 575) konnte bei der sauren Gährung von Vegetabilien unter Luftabschluss keine Entbindung von freiem Stickstoff constatiren. Bei derartigen Versuchen werden neben Ammoniak flüchtige Säuren an die Luft abgegeben, so dass das entweichende Ammoniak nicht einfach durch Aufsaugen in Säure und Titriren bestimmt werden kann. Verfasser stellte gewichtsanalytische Versuche an, ähnlich denen A. Dietzell's (*diese Berichte* XV, 551), und zwar mit Sojabohnen, Milch und Fischmehl, inficirt durch gefaulten Harn mit oder ohne Zusatz von Gyps. Die Gemische wurden periodisch gelüftet [1]). Nach 2 bis 2½ Monat wurde die Stickstoffbilanz erhoben, welche theils negative, theils positive Werthe ergab, erstere stets unter 1 pCt., letztere bis 3 pCt. betragend; Nitrification hatte hier nicht stattgefunden, ebensowenig in Versuchsreihe II mit Sojabohnen und mit Asparagin, welche eine noch besser stimmende Bilanz ergaben. Die echte Fäulniss macht demnach keinen Stickstoff frei. — Dagegen ergaben Versuche, in denen verdünnter Menschenharn mit Ackererde versetzt nach 5 Monaten intensive Nitrification erkennen liess, einen Stickstoffverlust von 9.6 resp. 10.1 pCt. nach 6- bis 8monatlicher Versuchsdauer. Dieses Freiwerden von Stickstoff ist nach Verfasser nicht durch Zersetzung des ziemlich beständigen Ammoniumnitrates zu erklären, vielleicht aber durch Reduction der gebildeten Nitrate und Nitrite in den tieferen Schichten der Flüssigkeit.

Herter.

Nachtrag zu den Untersuchungen über die Entwicklung von gasförmigem Stickstoff bei Fäulnissprocessen von Alex. Ehrenberg (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* XII, 145—147). Siehe *diese Ber.* XXI, p. 25.

Herter.

[1]) Bei Abschluss der Versuche wurde filtrirt, und der Stickstoff sowohl in dem Rückstand (hauptsächlich Erde), als auch in dem Filtrat bestimmt. Hier wurde in einem Theil, welcher durch reichlichen Zusatz von Eisenchlorür, Ansäuern mit Salzsäure und Eindampfen von Salpetersäure und salpetriger Säure befreit war, der Stickstoff des Ammoniak und der organischen Verbindungen nach Kjeldahl dosirt (besondere Controlversuche beweisen die Zuverlässigkeit dieses Verfahrens, welches von Kellner (*Landw. Vers.-Stat.* 24, 447, 1879) und mit geringer Modification auch von Warington (*diese Berichte* XVIII, Ref. 578) empfohlen, von Kreusler (ibid. 343) aber beanstandet wurde). In einem anderen Theil wurde nach Behandlung mit überschüssigem Kaliumpermanganat bei alkalischer Reaction die Salpetersäure mittels des Schloesing-Tiemann'schen Verfahrens bestimmt.

Studien über reine Hefen von Carl Amthor (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 12, 64—71). Verfasser stellte zwei Versuchsreihen über die Wirkung verschiedener Hefen auf dieselbe sterelisirte Würze an; die Reihe I (mittlere Temperatur + 11.9°) wurde am 14. Tage abgebrochen, als nur noch schwache Kohlensäureentwickelung bestand (entspreehend den Bieren nach der Hauptgährung in der Praxis) und ein Vergährungsgrad 47—52.1 erreicht war (S. ellipsoideus erreichte nur 28.8[1]). Reihe II wurde bei 11.9 resp. 13.7° bis zum 40. Tage fortgeführt, wo alle Gährungen ausser der von S. ellipsoideus beendigt waren. Die erhaltenen (filtrirten) Biere hatten folgende Zusammensetzung (auf 100 ccm):

Angewandte Hefe	Vergährungsgrad	Alkoholgewichts-Proc.	Extract g	Glycerin g	Stickstoff g	Reducirende Substanz als Maltose berechnet g
1. S. cerev. Franziskaner	53.3	4.75	8.27	0.1071	0.0896	1.8858
2. » Rotterdam .	52.9	4.50	8.35	0.0962	0.0948	1.9938
3. » Königshofen	52.8	4.50	8.37	0.1246	0.0941	2.0135
4. » Carlsberg I	52.2	4.81	8.46	0.1230	0.0975	1.9377
5. » Carlsberg II	53.0	4.81	8.33	0.1058	0.0952	1.9190
6. S. Pastorianus	52.2	4.69	8.46	0.0777	0.0969	1.9158
7. Oberhefe, Berlin . . .	53.0	4.75	8.33	0.1196	0.0941	1.8878
8. S. ellipsoideus	36.7	3.47	11.23	0.1494	0.0975	—

Der Glyceringehalt war auffallend niedrig, entsprechend den Werthen, welche Bergmann[2]) in den mit reinen Hefen dargestellten Bieren fand. Der Stickstoffgehalt der Biere betrug 83.38 bis 90.67 pCt. von dem der Würze. Letztere enthielt nach Abzug der Maltose 6.9258 g Extract pro 100 ccm; sämmtliche Biere enthielten weniger Extract (Nichtzucker). Es ist daraus zu schliessen, dass während der Gährung eine Umwandlung von Dextrin in Zucker stattfindet[3]); die gebildete Trockensubstanz der Hefe deckt das Extractdeficit nicht. Herter.

[1]) S. ellipsoideus erzeugt nur langsam die höheren Alkoholprocente (Hansen, *Ber. d. d. bot. Ges.* 1884).

[2]) *Zeitschr. f. analyt. Chem.* XXV, 532. Amthor fand in Elsässer Bieren im Mittel 0.1440 pCt. Glycerin, in bayrischen 0.1266: das Verhältniss zum Alkohol war hier 3.47 resp. 3.57 : 100, während dasselbe für die obigen mit normalen Grauhefen hergestellten Biere (1 bis 5) sich auf 2.38 : 100 berechnet.

[3]) Vergl. Horace F. Brown und G. H. Morris, *Zeitschr. Ges. Brauwesen* 1885, 360.

Untersuchungen über das Verhalten der in Nahrungs- und Futtermitteln enthaltenen Kohlehydrate zu den Verdauungsfermenten von A. Stutzer und A. Isbert (*Zeitschr. für physiolog. Chem.* XII, 72—94). Fortsetzung zu den in *diesen Ber.* XXI, R. 36 referirten Untersuchungen über künstliche Verdauung. Es wurden verwendet Lösungen von Malzdiastase (1 kg zerstampftes Grünmalz mit 1½ L Glycerin und 1½ L Wasser 8 Tage bei Zimmertemperatur digerirt, filtrirt), Speicheldiastase (100 g Ptyalin activ. E. Merck mit wasserfreiem Natriumcarbonat 1 g in 2 L Wasser 1 Stunde auf 40° erwärmt, filtrirt), Pankreasferment und Pepsin (*diese Berichte* XX, R. 515), das erstgenannte Ferment bei 60—65°, die anderen bei 37—40°. Zur Verdauung kamen Kleeblätter, Kleeheu, Weizenmehl und Weissbrod mit 67.27, 72.93, 73.74 resp. 76.96 pCt. stickstofffreier organischer Stoffe (als Rest bestimmt, ebenso wie in den unverdauten Rückständen). Im günstigsten Fall blieben nach Einwirkung der Fermente 46.28, 48.37, 2.23 resp. 2.56 pCt. stickstofffreier Stoffe (Kohlehydrate) ungelöst zurück; das Optimum wurde erreicht durch successive Einwirkung von Speichel- oder Malzdiastase [1]), Pepsin und Pankreas. Verfasser empfiehlt dieses Verfahren zur quantitativen Bestimmung der unverdaulichen stickstofffreien Stoffe in den Futtermitteln an Stelle der üblichen Bestimmung der Cellulose. Das Speichelferment, welches übrigens nicht unerhebliche Mengen von Proteïn löste, wirkte am besten in neutraler Lösung, ebenso das Pankreasferment, doch ist das letztere in alkalischer Lösung geeigneter, die letzten verdaulichen Reste der Kohlehydrate zu extrahiren.

Herter.

Zur Bedeutung des sogenannten Cholerarothes, von Ch. H. Ali-Cohen (*Fortschritte der Medicin* 5, 537—540). Die Färbung, welche Culturen der Koch'schen Cholerabacillen mit Mineralsäuren geben (Poehl, *diese Berichte* XIX, 1161; Brieger, *ibid.* XX, R. 797 [2]), tritt nach Verfasser nur ein, wenn die angewandten Säuren salpetrige Säure enthalten. Aus den mit Natriumcarbonat übersättigten Lösungen, die nach Brieger blaue Färbung zeigen, geht der Farbstoff in Benzol über; derselbe ist kein specifisches Product.

Herter.

[1]) Die Malzdiastase empfiehlt sich durch grössere Leichtigkeit der Beschaffung und lange Haltbarkeit der Lösungen.

[2]) Vergl. auch Bujwid (*Zeitschr. für Hygiene* 2, 52), Dunham (*ibid.* p. 797), Jadassohn (*Bresl. ärztl. Zeitschr.* 1887, No. 16, 17), Th. Zäslein (*Deutsche Medicinal-Zeitung* 1887, No. 72). D. empfiehlt die Züchtung in 1 pCt. alkalisirter Peptonlösung mit 0.5 pCt. Chlornatrium.

Ueber das Choleraroth und das Zustandekommen der Cholerareaction von E. Salkowski (*Arch. für pathol. Anat.* 110, 366—373). Die violette bis purpurne Färbung, welche als Cholerareaction bezeichnet wird, ist eine Modification der ziegelrothen Indolreaction (Nencki, *diese Berichte* VIII, 323, 723), wie sie bei einer bestimmten Verdünnung und in Anwesenheit einer bestimmten Menge salpetriger Säure eintritt. Die Reaction tritt in den Producten des Koch'schen Cholerabacillus auf Zusatz von salpetrigsäurefreien Mineralsäuren ein (gegen Ali-Cohen, vorhergehendes Referat), weil dieser Bacillus, abweichend von anderen Mikroorganismen neben Indol auch salpetrige Säure producirt, und zwar nach Verfasser durch Oxydation von Ammoniak. Wird die letztere durch gleichzeitige Anwesenheit von (reducirenden) Fäulnissbacterien verhindert, so bleibt die Reaction aus. Herter.

Bemerkung über das »Choleraroth« von Karl Schuchardt (*Arch. für pathol. Anat.* 110, 373—376). Verfasser bringt ältere Beobachtungen über die Indolreaction der Cholerastühle in Erinnerung (F. Simon und Heller; Virchow, *Ges. Abh. zur wiss. Med.* 1856, 101, 102, 144). Herter.

Die Paramilchsäure im Urin von Soldaten nach Gewaltmärschen von G. Colasanti und R. Moscatelli (*Gazz. chim.* XVII, 1887, S 548—551). Um die Gegenwart der Paramilchsäure im physiologischen Urin mit Sicherheit festzustellen, werden jedesmal 15 bis 20 L frischen Urins von durch starke Märsche (20—25 km, meist mit militärischen Uebungen verbunden) ermüdeten Soldaten der Untersuchung unterworfen. Aus dem auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampften Urin wurde zur Gewinnung der Paramilchsäure nach der Methode Salkowski's verfahren. Es wurden beispielsweise aus 13 L Urin nach einem Marsch von 24 km 0.480 g paramilchsaures Zink gewonnen. Es erscheint dem Verfasser nicht unwahrscheinlich, dass die Paramilchsäure, sobald sie sich in bemerkbarer Menge bildet, in das Blut eintritt und so gewisse Störungen verursacht. Dennstedt.

Analytische Chemie.

Eine neue Methode zur Trennung des Zinns vom Antimon und die Bestimmung dieser Metalle in kieselsäurehaltigen Schlacken und in Legirungen von H. N. Warren (*Chem. News* 57, 124). Zur Trennung des Zinns vom Antimon empfiehlt der Verfasser das Gemenge ihrer Sulfide mit Königswasser zu behandeln. Man erhält so eine Lösung von Antimon- und Zinnchlorid, welche zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure stark eingedampft und dann mit verdünnter Salzsäure versetzt wird. Fügt man alsdann einen Ueberschuss von Ferrocyankalium hinzu und kocht, so wird alles Zinn als Ferrocyanverbindung gefällt, während das Antimon in Lösung bleibt und im Filtrat auf die gewöhnliche Weise bestimmt werden kann. Der das Zinn enthaltende Niederschlag wird nach dem Trocknen verglüht, der Rückstand im Wasserstoffstrom reducirt, in Salzsäure gelöst und aus der Lösung das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Freund.

Die volumetrische Bestimmung von Jod in Gegenwart von Chlor und Brom von Normann, Mc. Culloch (*Chem. News* 57, 135). Das Monochlorid und das Monobromid des Jods sind Verbindungen, welche in starken Lösungen freier Chlor- und Bromwasserstoffsäure beständig sind. Lässt man daher zu einer sehr stark salzsauren Lösung von Jodwasserstoffsäure, Chlorwasser oder zehntel normale Permanganatlösung fliessen, so wird das Jod vollkommen in das Monochlorid überführt: $10\,HJ + 2\,K_2Mn_2O_8 + 22\,HCl = 4\,KCl + 4\,MnCl_2 + 16\,H_2O + 10\,ClJ$. Die Lösung giebt alsdann nicht mehr die characteristischen Reactionen auf freies Jod. Zur Ausführung der Bestimmung giebt man zu der Lösung etwas Chloroform hinzu und hört mit dem Zusatz von Permanganat auf, sobald die von freiem Jod herrührende violette Farbe des Chloroforms verschwunden ist.

Freund.

Der Einfluss des Phosphors auf die Bestimmung von Chrom in Eisen oder Stahl, von J. O. Arnold und Henry J. Hardy (*Chem. News* 57, 153). Die Verfasser haben vor einiger Zeit ein Verfahren zur Bestimmung von Chrom in Eisen und Stahl veröffentlicht. Dasselbe giebt unzuverlässige Resultate bei Gegenwart von Phosphor, weil der Endniederschlag dann nicht aus Chromoxyd, sondern einem Gemenge von diesem mit Chromphosphat besteht. Es wird daher vorgeschlagen, das zu untersuchende Material in Salzsäure zu lösen, den Verdunstungsrückstand mit einem Gemenge von Natriumcarbonat und

Kaliumnitrat zu schmelzen und dann in Wasser zu lösen. Hat sich das Eisenoxyd zu Boden gesetzt, so nimmt man von der klaren überstehenden Flüssigkeit eine gemessene Menge heraus und macht sie sauer. Bei der Schmelze bildet sich Kaliumnitrit, welches beim Ansäuern salpetrige Säure liefert. Letztere reducirt die Chromsäure und durch Neutralisiren mit Ammoniak fällt Chromphosphat, welches man zur Wägung bringt. Freund.

Neue maassanalytische Bestimmung von Zinnoxydulverbindungen von Jolles (*Chem. Ztg.* XII, 597). Zinnoxydulsalze lassen sich bekanntlich in alkalischer Lösung mittelst Jod titriren; Verfasser schlägt vor, an stelle von Jod Kaliummanganat als Oxydationsmittel zu benutzen. Man erhält eine geeignete Lösung, wenn man 4 bis 5 g Kaliumpermanganat in etwa 8 bis 10 g Kaliumhydrat löst, die Lösung auf 1 L bringt und auf Brechweinstein einstellt. Zur Ausführung der Bestimmung löst man 0.2 bis 0.4 g des Zinnsalzes in Salzsäure, verdünnt bis auf 250 ccm und lässt diese Lösung so lange zu 10 ccm der titrirten Kaliummanganatlösung fliessen, bis letztere gelblichbraun geworden. Die Reaction erfolgt nach den Gleichungen.

1) $SnCl_2 + 2KOH + K_2MnO_4 = 2KCl + SnO_2 + K_2MnO_3 + H_2O$.

2) $K_2MnO_3 + H_2O = 2KOH + MnO_2$. Freund.

Methoden zur Trennung von Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Zink und Aluminium von Thomas Moore (*Chem. News* **57**, 125): Verfasser hat die früher von ihm vorgeschlagene Methode (vergl. *diese Berichte* XX, 599, Ref.) modificirt und erweitert. Zur Trennung des Nickels von Eisen wird die kalte, concentrirte und schwach saure Lösung mit einem Ueberschuss von festem Natriumbicarbonat und dann mit Cyankalium versetzt, bis sich der zuerst enstandene Niederschlag wieder gelöst hat. Man erwärmt alsdann gelinde, bis die Lösung die blassgelbe Farbe des Ferrocyankaliums angenommen hat, fügt nach dem Abkühlen eine starke Lösung von Kalihydrat hinzu und leitet solange Chlor ein, bis das grüne Nickelhydroxyd vollständig in das schwarze Dihydroxyd, $H_6Ni_2O_6$, verwandelt ist, welches abfiltrirt wird. — Will man Thonerde von Eisen, Nickel oder Kobalt trennen, so behandelt man die Lösung wie zuvor mit Natriumbicarbonat und Cyankalium, setzt dann etwas Kalihydrat und Chlorammonium hinzu und erhitzt zum Sieden, wobei die Thonerde in reinem Zustande niederfällt. — Handelt es sich um die Scheidung des Mangans von Eisen, Nickel oder Kobalt, so leitet man in die Cyankaliumlösung, nachdem man dieselbe solange erwärmt hat, bis die anfangs blaugrüne Farbe in blassgelb übergegangen ist, Schwefelwasserstoff ein. Es fällt dann reines Schwefelmangan aus. In ähnlicher Weise lässt sich Zink von Eisen trennen, indem man die Cyankalilösung mit reinem Schwefelammonium kocht. Freund.

Ueber die Bestimmung des im Opium vorhandenen Morphiumgehaltes, von Rowland Williams (*Chem. News* 57, 134). Die Mittheilung enthält eine Schilderung der Resultate, welche beim Arbeiten nach verschiedenen Methoden erhalten wurden, mit besonderer Berücksichtigung des Verfahrens, welches kürzlich von Teschemacher und Denham Smith in Vorschlag gebracht worden ist. Freund.

Ein Verfahren zur Abscheidung und Bestimmung der Borsäure von H. N. Morse und W. M. Burnton (*Americ. Chem. Journ.* 10, 154 — 158). Tropäolin 00 ist unempfindlich gegen Borsäure, Kohlensäure und Kieselsäure oder deren Salze. Wird zu einer Lösung, welche diese und andere anorganische Salze und Hydroxyde enthält, verdünnte Schwefelsäure gegeben, so wird man keine Reaction erhalten, bevor die genannten Säuren in Freiheit gesetzt und die vorhandenen Oxyde und Hydroxyde in Sulfate umgewandelt sind. Zu der aus neutralen Salzen, Wasser, Kieselsäure, Kohlensäure und Borsäure bestehenden Mischung wird entwässertes Kupfersulfat gegeben, durch welches das Wasser absorbirt und die Kieselsäure entwässert wird. Aus dem Gemenge kann dann die Borsäure allein durch absoluten Alkohol gelöst und nach Ueberführung in das Baryumsalz bestimmt werden. Als Reagentien gebraucht man ausser einer wässerigen Lösung von Tropäolin 00 eine verdünnte Schwefelsäure (1 ccm = 0.020 g $BaCO_3$) und eine Lösung von Baryumhydroxyd, deren Stärke derjenigen der Schwefelsäure annähernd gleich ist. Zur Darstellung derselben schüttelt man käufliches Baryumhydroxyd mit wenig kaltem Wasser, filtrirt und wäscht mit etwas kaltem Wasser nach; der Rückstand, welcher nun frei von Alkalien ist, dient zur Bereitung der Lösung. Das wasserfreie Kupfersulfat wird durch Entwässern reinen Vitrioles bei 150° im Luftbade dargestellt. Enthält das Salz Chloride oder Eisensalze, so wird die Bestimmung fehlerhaft, da Kupferchlorid und Ferrisulfat in Alkohol löslich sind. Auch soll die Entwässerung nicht bis zur Entfernung des fünften Wasseratomes getrieben werden, damit keine Zersetzung des Salzes stattfinde und in Folge derselben eine Extraction freigewordener Schwefelsäure mit Alkohol. Der Alkohol muss vollständig entwässert sein. — Ist die Borsäure in Lösung, so wird die Flüssigkeit mit Kali schwach alkalisch gemacht und in einer Porcellanschale auf 10 bis 12 ccm eingedampft; Ausscheidung von Salzen stört die folgenden Operationen nicht. Unlösliche borsäurehaltige Verbindungen werden durch Schmelzen mit Kalihydrat im Nickeltiegel aufgeschlossen. Enthält die Substanz Eisen, so muss die Schmelze mit wenigstens 400 ccm Wasser behandelt und die Schale, in welcher die Lösung geschieht, längere Zeit auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden Wassers erwärmt werden, sonst erfolgt die Abscheidung des Eisens nicht rein. Die

Lösung des Borates wird mit einigen Tropfen Tropäolin versetzt, Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Lösung zugegeben und der geringe Ueberschuss derselben mit sehr verdünnter Kalilösung weggenommen. Die Lösung der Borsäure, deren Volum 20 ccm nicht überschreiten soll, wird nun vollkommen aufgetrocknet, indem man langsam wasserfreies Kupfersulfat einrührt, ohne eine erhebliche Temperatursteigerung eintreten zu lassen. Die trockene Masse wird pulverisirt. — Der Extractionsapparat besteht aus einer engen Erlenmayer'schen Flasche von 150 ccm Inhalt und einer geraden Chlorcalciumröhre, welche etwas mehr fasst, als die auszuziehende Mischung. Der enge Theil derselben ist mit Baumwolle ausgefüllt und mit dem unteren Ende ist mit einem Kautschuckschlauche ein Glasrohr verbunden, welches bis zum Boden der Flasche reicht, wenn der Pfropfen mit der Extractionsröhre eingesetzt ist. Von der Baryumhydroxydlösung wird so viel in die Flasche gebracht, als 25 ccm der titrirten Schwefelsäure äquivalent ist und der Apparat mit der Filterpumpe in Verbindung gebracht. Sobald die Extractionsröhre mit der trockenen Masse gefüllt ist, spült man die Porcellanschale mehrmals mit kleinen Mengen absoluten Alkohols aus und giesst dieselben in die Röhre. Ist das Kupfersulfat durchfeuchtet, so stellt man die Pumpe ab und lässt die Masse etwa fünfzehn Minuten durchweichen. Dann giebt man fünfmal je 15 ccm absoluten Alkohol auf und zieht denselben langsam durch die Röhre; erst, wenn eine Partie völlig abgetropft ist, wird die andere nachgegeben. Schliesslich wird der Ueberschuss des Baryumhydroxydes durch einen Strom Kohlensäure gefällt, der Inhalt der Flasche in eine gewogene Platinschale gebracht, zur Trockne verdampft und über einem dreifachen Brenner bis zu constantem Gewichte erhitzt. Die Menge des Baryumhydroxydes ist so bemessen, dass sie genau 0.500 g $BaCO_3$ liefert. Hieraus und aus dem Gewichte der Barytsalze sowie den Moleculargewichten des Baryumborates und Baryumcarbonates berechnet man in bekannter Weise die Menge der Borsäure. Legt man der Berechnung die Atomgewichte nach Clarke zu Grunde, so hat man die Differenz zwischen dem gefundenen Gewichte und der berechneten Menge Carbonat mit 2.697012 zu multipliciren; bei Anwendung der Atomgewichte von Meyer und Seubert ist der Factor: 2.701822. — Die Beleganalysen stimmen sehr gut.

Schertel.

Ueber die Analyse und Zusammensetzung von Antimon-Kaliumoxalat, von Percy Kay (*Chem. News* 57, 193). Verfasser hat bei der Untersuchung eines Specimens von Antimonkaliumoxalat gefunden, dass die Zusammensetzung desselben der Formel $K_4Sb_2(C_2O_4)_6 . 3 H_2O$ entsprach. Ein anderes Specimen zeigte die Zusammensetzung $K_3Sb(C_2O_4)_3 . 6 H_2O$.

Freund.

Die Zersetzung von gelösten Jodverbindungen, von G. Vulpius (*Arch. d. Pharm.* 26, 261/65). Es wird darauf hingewiesen, dass die Zersetzlichkeit der Lösungen von Jodverbindungen von der Reinheit des Lösungsmittels abhängig ist. Besonders wurden die Lösungen von Jodoform in verschiedenen Sorten von Aether geprüft.

Freund.

Ueber die Stärkebestimmungsmethoden, von A. von Asbóth (*Chem. Ztg.* XII, 693). Die von dem Verfasser empfohlene Methode zur quantitativen Bestimmung der Stärke (vergl. *diese Berichte* XX, 483 Ref.) ist von verschiedenen Seiten angegriffen worden. Der Verfasser sucht die dagegen erhobenen Einwände zu widerlegen.

Freund.

Zur Bestimmung des Sublimates in Verbandstoffen, von C. Denner (*Pharm. Centralhalle* 1888, XXIX, 207/210). Uebergiesst man Schwefelquecksilber mit einigen Cubikcentimetern Schwefelkohlenstoff und fügt man dann eine Lösung von Jod in Kaliumjodid hinzu, so vollzieht sich eine Reaction nach folgender Gleichung: $HgS + 2J + 2JK = HgJ_2, 2KJ + S$. Bedient man sich eines Ueberschusses titrirter Jodlösung und misst die unverbrauchte Menge mit unterschwefligsaurem Natron zurück, so erfährt man die Menge des vorhandenen Schwefelquecksilbers. Diese Methode eignet sich zu einer raschen und bequemen Bestimmung des Sublimates in Verbandstoffen, wobei man sich mit Vortheil der von Beckurts in Vorschlag gebrachten Extraction mit heisser Kochsalzlösung bedient. Freund.

Analyse des eisenhaltigen Wassers von Raffanello, der Gemeinde von Canal Monterano, Provinz Rom gehörig, von Francesco Mangini (*Gazz. chim.* XVII, 1887, 517—519). Die täglich ca. 3000 L liefernde Quelle wird besonders bei chronischer Wassersucht und Rhachitis mit vielem Erfolg angewandt. Das Wasser ist farblos, schwach sauer, enthält im Liter 436 ccm Kohlensäure und 0.022 g Eisenbicarbonat; Eisenoxydverbindungen sind in ihm nicht enthalten. Fester Rückstand aus 1 L, getrocknet bei 110° = 1.0915 g, bei 180° = 1.0685.

Dennstedt.

Die Bestimmung der Phosphorsäure in Handelsdüngern ohne Anwendung von Molybdän von A. Stutzer (*Chem. Ztg.* XII, 492). Der von verschiedenen Seiten gemachte Vorschlag, die Phosphatanalyse ohne Anwendung von Molybdän auszuführen und die Phosphorsäure in Gegenwart von citronensaurem Ammoniak direct mit Magnesiamixtur zu fällen, ist einiger Schwierigkeiten halber bisher wenig befolgt worden. Verfasser giebt an, wie sich diese Schwierigkeiten umgehen lassen und beschreibt den von ihm angewandten Apparat. Freund.

Ueber die chemische Zusammensetzung des Mistes aus unseren Stallungen, Untersuchungen und Beobachtungen von Fausto Sestini (*Gazz. chim.* XVIII, 1888, 44—54). Vom Verfasser und einigen anderen sind genaue Analysen verschiedener Stalldünger von Zug-Milchvieh und Pferden mit verschiedenem Einstreumaterial (Stroh, Hanfstängel) in verschiedenem Zustand der Reife ausgeführt worden. Nach diesen Untersuchungen kommt der Verfasser zu der Ansicht, dass im allgemeinen im Miste jener Ställe eher ein Mangel an Phosphorsäure als an Kali vorhanden, daher die Anwendung phosphorreicher Düngemittel am Platze ist. Der Gesammtstickstoffgehalt steht eher höher wie niedriger, als das theoretisch angenommene Mittel von 5 pCt., aber er befindet sich für die Pflanzen-Assimilation in wenig günstigem Zustande; man wird jedoch durch angemessene Behandlung des Mistes sowohl den Stickstoffgehalt als auch die Assimilirbarkeit erhöhen können. Dennstedt.

Zur qualitativen Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker mit Soldaini'scher Lösung von E. Parcus (*Chem. Ztg.* XII, 741). Die Soldaini'sche Lösung dient an Stelle der Fehling-schen zum Nachweis des Invertzuckers neben Rohrzucker aus dem Grunde, weil sie den Rohrzucker erst nach 6—7 Minuten langem Kochen auf freier Flamme invertiren soll, während die Fehling'sche Lösung schon nach 2 Minuten langem Kochen mit Rohrzucker reducirt wird. Indess liefert auch Soldaini's Reagens nur dann sichere Resultate, wenn die Menge des Zuckers, welche zur Analyse dient, eine beschränkte ist, da sonst die Inversion des Rohrzuckers viel früher eintritt und zu falschen Schlüssen Veranlassung geben kann. Verfasser hat eine Reihe von Versuchen angestellt, um die Bedingungen für eine Methode zum Nachweis von Invertzucker neben Rohrzucker mittelst Soldaini'scher Lösung zu ermitteln. Freund.

Ueber die Bestimmung des Morphiumgehaltes im Opium, von E. F. Teschemacher und J. Denham Smith (*Chem. News* 57, 95 und 103. 105). Die Verfasser besprechen die üblichen Methoden und bringen dann selbst eine Verbesserung zur Bestimmung des Morphiumgehaltes in Vorschlag. Freund.

Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Paranitrotoluols von F. Reverdin und Ch. de la Harpe (*Chem. Ztg.* XII, 787). Die Methode beruht auf der Thatsache, dass sulfonirtes Paranitrotoluol sich beim Kochen mit Natronlauge leicht in ein Derivat des Stilbens, nämlich in Dinitrodisulfostilben verwandelt, dessen stark alkalische Lösung dunkelroth gefärbt ist, während *o*-Nitrotoluol unter denselben Umständen nicht angegriffen wird und deshalb nur eine gelbliche alkalische Lösung giebt. Zur quantitativen Bestimmung

sulfonirt man gleichzeitig das zu untersuchende und ein 4 pCt. der Paraverbindung enthaltendes Orthonitrotoluol, giesst in Wasser und verdünnt eine jede Probe auf 200 ccm. Man vergleicht dann die Färbungen, welche je 1 ccm der betreffenden Lösungen mit 5 ccm Natronlauge hervorbringt. Freund.

Ueber die Schmelzpunktsbestimmung gefärbter Körper, von R. Zaloziecki (*Chem. Ztg.* XII, 788). Ein beiderseitig offenes, dünnwandiges Röhrchen von etwa 3 mm innerem Durchmesser wird in der Weise mit der Substanz gefüllt, dass man es in die geschmolzene Masse eintaucht und letztere erkalten lässt. Mit einer dünnen Nadel macht man dann eine kleine, centrale Oeffnung in die erstarrte Masse, bringt noch ein kleines Schrotkorn in das Röhrchen, schmilzt das obere Ende desselben dann zu und befestigt es an ein Thermometer. Beim Erwärmen kann die im Röhrchen befindliche Luft solange durch die centrale Oeffnung entweichen, bis die Substanz geschmolzen ist. Alsdann wird durch weitere Ausdehnung der Luft die geschmolzene Masse aus dem Röhrchen herausgedrängt und das Schrotkorn fällt in das Probirrohr, in welchem die Erhitzung vorgenommen wurde.

Freund.

Apparate für jodometrische Bestimmungen etc. von F. Mehns (*Chem. Ztg.* XII, 789). Es muss auf das Original und die daselbst befindlichen Holzschnitte verwiesen werden. Freund.

Weitere Beobachtungen über die Titrirung von Sublimat mit alkoholischer Kalilauge von G. Kassner (*Pharm. Centralhalle* 1888, XXIX, 130/132). Freund.

Ueber die Löslichkeit des Gypses, von A. Goldammer (*Pharm. Centralhalle* 1888, XXIX, 193/196). Der Verfasser hat durch mehrere Reihen von Versuchen die Löslichkeit des Gypses in Wasser festgestellt und seine Resultate in einer Tabelle zusammengestellt.

Freund.

Ueber die Löslichkeit des Gypses, von G. A. Raupenstrauch (*Pharm. Centralhalle* 1888, XXIX, 229/233). Verfasser kritisirt die von Goldammer angestellten Versuche und theilt seine eigenen Erfahrungen über die Löslichkeit des Gypses mit (vergl. das vorangehende Ref.). Freund.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 4. Juli 1888.

Apparate. C. Hoepfner in Berlin. Elektrische Circulationsbatterie. (D. P. 43394 vom 13. Februar 1887, Kl. 21.) Die zu einer Batterie vereinigten hohen engröhrenförmigen Elemente communiciren auf zwei verschiedene Weisen mit einem gemeinschaftlichen unter denselben angeordneten luftdicht verschlossenen Erregungsflüssigkeitsbehälter. Die eine dieser Verbindungen geschieht direct nach unten, die andere durch Vermittlung eines gemeinschaftlichen Vertheilers und eines höher gelegenen Regenerators. Der Querschnitt der ersteren Verbindungsröhren ist so gewählt, dass eine Ausgleichung der Spannungsdifferenz der Elemente infolge der Circulation der Flüssigkeit möglichst vermieden wird. Der Flüssigkeitsbehälter wird durch ein Zuleitungsrohr gefüllt, worauf durch dasselbe Rohr Luft eingeblasen wird, so dass die Flüssigkeit in den Elementen aufsteigt.

H. Rohrbeck in Berlin. Hygroskop. (D. P. 43564 vom 9. August 1887, Kl. 42.) Der feuchtigkeitsempfindliche Körper besteht aus einer plattenförmigen thierischen Membran, welche sich in einem cylindrischen Gehäuse befindet. Durch geeignete Uebertragung wird die Ausdehnung bezw. Verkürzung der Membran auf einen Zeiger, der sich vor einer Skala bewegt, übertragen. Um den Feuchtigkeitsgehalt im Arbeitsraum eines Wärmeschrankes mittels dieses Hygroskops reguliren zu können, ist auf der Skala eine verstellbare Contactvorrichtung angeordnet, so dass der Hygroskopzeiger durch Herstellung eines Batterieschlusses vermittels eines Schiebers oder einer Klappe die Gaskammer des Wärmeschrankes vom Arbeitsraum bei einem beliebigen Feuchtigkeitsgrade absperrt und durch Stromunterbrechung die Verbindung genannter Kammer wieder herstellt.

H. Oppermann in Bernburg. Titrirapparat zum schnellen und sicheren Einstellen des Nullpunktes. (D. P. 43568 vom 23. September 1887, Kl. 42.) Die Einstellung geschieht durch Zufluss von unten aus einer mit der Bürette unten und oben durch Gummischlauch verbundenen, seitlich angeordneten Pipette, welche in der Mitte ihrer Länge unterbrochen und durch einen Kautschukschlauch mit Quetschhahn wieder verbunden ist und oberhalb dieser Stelle durch einen seitlichen Ansatz nebst Schlauch mit der höher gelegenen Flüssig-

keitsflasche in Verbindung steht. Am obern Ende besitzt diese Pipette ein kugelförmige Erweiterung. Die Einstellung geschieht durch Oeffnen des Quetschhahnes in der mittleren Unterbrechungsstelle der Pipette; zum näheren Verständniss muss auf die Zeichnung der Patentschrift verwiesen werden.

P. Binsfeld in Köln a. Rh. und G. S'Orville in Offenbach a. M. Vorrichtung zum Anzeigen schädlicher Gase. (D. P. 43563 vom 29. Juli 1887, Kl. 42.) Eine spiralförmig gewundene an beiden Enden verschlossene Thonröhre ist entweder in der Mitte, so dass beide Enden frei schwingen können oder an einem Ende befestigt, während das andere Ende sich frei bewegen kann. Bei Gegenwart schädlicher Gase werden dieselben in Folge der Diffusion in der Röhre einen gewissen Druck erzeugen, welcher die Spirale zu strecken oder zu krümmen sucht. In Folge dessen wird die Spirale eine Bewegung ausführen, welche durch bekannte Mittel auf einen vor einer Skala spielenden Zeiger übertragen oder dazu benutzt wird, einen elektrischen Contact behufs Erzeugung eines Alarmsignals zu schliefsen, oder aber Ventilationsöffnungen öffnet oder schliefst. An Stelle der porösen Spiralröhre kann auch eine solche aus Metall treten, welche an in ihrem inneren freien Ende verschlossen ist, am äussern Ende dagegen in einem trichterförmigen Ansatz ausläuft, welcher nach aussen durch eine pöröse Platte verschlossen ist. Die durch die letztere in die metallene Spiralröhre eintretenden Gase strecken oder krümmen dieselbe, wodurch wie oben Contactschluss etc. bewirkt wird.

Ch. F. Blaufus-Weiss in Montpellier. Selbstthätiger Temperatur- und Druckregulator. (D. P. 43574 vom 7. December 1887, Kl. 42.) Der in dem zu regulirenden Raume herrschende Druck bezw. die Temperatur heben bezw. senken, der erstere direct, die letztere indirect durch Vermittelung von Quecksilber einen in einem besondern Gefäss angebrachten Kolben, wodurch wiederum ein Regulirhahn bald nach rechts, bald nach links gedreht und so die Ein- und Ableitung des die Regulirung besorgenden Materials besorgt wird.

G. Daimler in Cannstadt. Verfahren und Vorrichtung zur Ausnutzung der Auspuffgase von Gasmaschinen zum Fördern von Flüssigkeiten. (D. P. 43554 vom 15. November 1887, Kl. 46). Die aus dem Arbeitscylinder ausgestofsenen Auspuffgase heben mittelst einfacher Saug- und Druckventilanordnung und eines Compressors Wasser aus einem Behälter in den Kühlmantel des Arbeitscylinders, aus welchem es in den Behälter zurückfliesst. Statt der Pumpe kann auch eine Membran zum Ansaugen von Luft und Gas in Wirksamkeit gesetzt werden.

Alf. Eversbusch in Neustadt a. d. Hardt, Bayern. Fruchtpresse mit Kegelschraube. (D. P. 43543 vom 13. December 1887, Kl. 58.) Die Presse besteht aus einem an seinem weiten Ende mit einem Einfülltrichter versehenen konischen Gehäuse, an dessen Innenwand durch Einlegen geeigneter Holzstäbe Längs- und Quercanäle gebildet sind und in welchem eine Schraube angeordnet ist, deren Steigung und Gangtiefe sich nach dem verjüngten Ende des Gehäuses vermindert. Behufs kräftigen Nachpressens wird das Pressgut durch ein kegelartiges Mundstück am Ende der Presse und durch zwei vor den letzteren vorgelegten Walzen hindurchführt.

J. Brock u. Th. Minton in British Alkali Works, Widnes, Lancashire, England. Filterpresse mit rotirendem Cylinder. (D. P. 43546 vom 17. December 1887, Kl. 58.) Die Filterpresse besteht aus einem durchlöherten der Länge nach zwei- oder mehrtheiligen Cylinder, welcher mit Filtertuch oder anderem Filtermaterial ausgekleidet und mit einem durch den Cylinder axial hindurchgehenden durchlöcherten Speiserohre versehen ist. Indem die zufiltrirende Flüssigkeit durch dieses Rohr in das Innere des Cylinders gelangt, kann letzterer etweder nur eine rotirende oder sowohl eine rotirende als auch eine hin- und hergehende Bewegung längs des Speiserohres machen.

Metalle. P. C. Gilchrist in Westminster. Flusseisen-Erzeugung durch den basischen Process. (D. R. 43623 vom 20. August 1887. Kl. 18.) Ein basisch ausgefütterter Siemens-Martin-Ofen wird mit Roheisen, Kalk oder Kalkstein in der üblichen Weise beschickt. Sobald diese Beschickung ganz oder halb geschmolzen ist, wird in den Ofen eine in einer basischen Bessemer-Birne gleichzeitig geschmolzene Beschickung einschliesslich der Schlacke abgelassen. Letztere enthält noch eine Menge von unverbundenem Kalk, welcher nun zur Reinigung der Beschickung des Siemens-Martin-Ofens dient. Auf diese Weise wird das bekannte kalte Einsetzen von Abfalleisen vermieden und durch in der Birne gefrischtes Eisen ersetzt.

E. Walsch jr. in St. Louis, Miss., V. St. A., Verfahren und Vorrichtung zur Zinkgewinnung. (D. P. 43471 vom 15. Juni 1887 Kl. 40.) Zwecks Gewinnung von metallinischem Zink im Cupolofen wird über die mit Brennmaterial gemischte Beschickung von Zinkerzen durch besondere Trichter eine Lage Kohlen oder kohlenstoffhaltiger Masse aufgegeben. Durch letztere streichen dann die durch die Reduction von Zinkoxyd entstandene Kohlensäure und die Zinkdämpfe. Bei einer Temperatur von 760—820°, welche in dem Ofen gehalten werden muss, wird dann die Kohlensäure in der oben erwähnten Lage von Kohlen etc. zu Kohlenoxyd reducirt,

während gleichzeitig eine Oxydirung der Zinkdämpfe vermieden wird. Kohlenoxyd und Zinkdämpfe gehen zum Condensator, wo die Zinkdämpfe verdichtet werden, während das Kohlenoxyd seiner weiteren Verwendung zugeführt wird.

Alkalien. H. Herberts in Barmen. Verfahren, concentrirte Alkalicarbonatlaugen im Vacuum zu caustificiren. (D. P. 43492 vom 19. April 1887. Kl. 75.) Lösungen von Natrium- oder Kaliumcarbonatlaugen von 18—20° B und selbst höherer Concentration sollen sich nach diesem Verfahren durch Aetzkalk unter Anwendung des Vacuums und bei bestimmter Temperatur vollständig caustificiren lassen, was nach den bisherigen Verfahren nur bei Laugen von höchstens 12° B möglich war. Sowohl die Caustificirung, als auch die Filtration der caustificirten Laugen erfolgt im Vacuum; der auf dem Filter zurückbleibende kohlensaure Kalk wird mit hochgespanntem Dampf ausgelaugt, wodurch er fast trocken und sofort versandtfähig erhalten wird.

J. I. Watts u. W. A. Richards in Sandbach, Chester, England. Neues Natronsalz und Methode, dasselbe herzustellen. (D. R. 43583 vom 12. Juli 1887. Kl. 75.) Ein neues Natriumcarbonat von der Zusammensetzung: Na_2CO_3, $NaHCO_3$, $2H_2O$ entsteht, indem dem Natriumbicarbonat durch Erwärmen oder durch Zusatz von Aetznatron oder Natriumcarbonat oder dem Hydrat eines Erdalkalis zu seiner Lösung eine entsprechende Menge Kohlensäure entzogen wird, worauf die Lösung bei etwa 35° zur Krystallisation gebracht und das in deutlichen Krystallen ausgefallene Salz durch Filterpressen oder Centrifugen abgeschieden und getrocknet wird.

Phosphate. H. D. Salomonson und J. Laubenheimer in Kralingsche Veer bei Rotterdam. Zerkleinerungsmaschine mit beständig sich drehender Stachelwalze und um ihre Achse sich hin- und herdrehende Gegenwalze. (D. R. 43490 vom 13. December 1887. Kl. 50.) Die Maschine dient im Besonderen zum Zerkleinern von Superphosphaten. Dieselbe besteht aus einer sich beständig drehenden Stachelwalze und einer hin- und herschwingenden Gegenwalze oder einem solchen Walzentheile, deren oder dessen Stacheln zwischen die Stacheln der rotirenden Walze hindurchschlagen und von einem Abstreichrechen gereinigt werden. Das Superphosphat wird mittelst eines Rumpfes der Zerkleinerungsvorrichtung zugeführt.

Organische Verbindungen, verschiedene. Actiengesellschaft für chemische Industrie in Rheinau, Baden. Verfahren zur Darstellung von Reten aus Harzöl mittelst Schwefel. (D. P. 43802 vom 15. September 1887, Kl. 12). Harzöl, das Product der trockenen Destillation von Kolophonium, wird mit der erforder-

lichen Menge Schwefel (ungefähr $^1/_3$ des Gewichtes des Harzöles) in einem eisernen Gefässe zweckmässig mit Rückflusskühler erhitzt, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung vorüber ist. Aus den Rückständen wird das durch Wasserstoffabspaltung aus dem Harzöl bezw. dessen Bestandtheile, dem Tetrahydroreten, $C_{18}H_{22}$ gebildete rohe Reten $C_{18}H_{18}$ entweder durch Destillation oder Extraction mit Alkohol, Benzin, Petroläther oder anderen zweckentsprechenden Lösungsmitteln gewonnen und durch Umkrystallisiren gereinigt.

M. von Nencki in Bern und F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Salolen. (D. P. 43713 vom 22. Juli 1887. Zusatz zum Patent 38973[1]) vom 23. April 1886, Kl. 22). Bei dem durch das Hauptpatent geschützten Verfahren zur Darstellung von Salolen durch Behandlung von Salicylsäure und Phenol oder salicylsaurem Natron und Phenol oder salicylsaurem Natron und Phenolnatrium mit Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid können an Stelle von Phosphoroxychlorid $POCl_3$, oder Phosphorpentachlorid, PCl_5, mit gleichem Erfolge Phosphortrichlorid, PCl_3, Schwefeloxychlorid, SO_2Cl_2, ferner saure und mehrfach saure Sulfate der Alkalien angewendet werden.

Lässt man z. B. zu einem geschmolzenen Gemisch von 1 Molekül Salicylsäure und 1 Molekül Phenol Phosphortrichlorid fliessen, so erhält man Salol, etwas verunreinigt durch Triphenylphosphit, $P(OC_6H_5)_3$, einem öligen Körper, der wegen seiner grossen Löslichkeit in Alkohol leicht beseitigt werden kann. Bei der Darstellung von Salol mittelst SO_2Cl_2, empfiehlt es sich, salicylsaures Natrium und Phenol oder Phenolnatrium anzuwenden.

Die sauren Sulfate der Alkalien wirken beim Erhitzen mit einem Gemisch von Salicylsäure und Phenol wasserentziehend, unter Bildung von Salol, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_4{<}^{COOH}_{OH} + C_6H_5 . OH = C_6H_4{<}^{COOC_6H_5}_{OH} + H_2O.$$

Andere wasserentziehende Salze geben Ketone, was schon im Haupt-Patent angeführt wurde. Bei allen im Haupt-Patent, sowie hier beschriebenen Darstellungsweisen des Salols kann dem Gemisch von Salicylsäure und Phenol oder deren Salzen ein Lösungs- oder Verdünnungsmittel zugesetzt werden. Hierzu eignen sich besonders Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, hochsiedendes Erdöl etc. Das Lösungsmittel wird, nachdem alles Phosphoroxychlorid und Phosphortrichlorid reagirt hat, abdestillirt, das zurückbleibende Salol

[1]) Diese Berichte XX, 3, 351.

mit Wasser oder Soda gewaschen und, wenn nöthig, aus Alkohol umkrystallisirt. An Stelle von Salicylsäure können noch andere Säuren, nämlich α-Oxynaphtoësäure, o- und p-Nitrosalicylsäure, Resorcincarbonsäure und an Stelle von Phenol andere phenolartige Körper in die Reaction eingeführt werden, nämlich Resorcin, Pyrogallol, Thymol, Nitrophenol, α- und β-Naphtol, Dioxynaphtalin, Gaultherialöl, $C_6H_4(OH).COOCH_3$, und Salol, $C_6H_4(OH).COOC_6H_5$, für letzteres auch das zu seiner Herstellung erforderliche Gemisch von Salicylsäure, Phenol und Chlorid. Die Darstellung dieser Körper geschieht in analoger Weise, wie oben bei der Verwendung von Salicylsäure und Phenol beschrieben ist.

Die Schmelzpunkte der wichtigsten Salole, welche als Medikamente Verwendung finden sollen, sind:

Salol 43°; α-Naphtylsalicylat 83°; β-Naphtysalicylat 95°; Resorcinmonosalicylat 141°; Resorcindisalicylat 111°; Gaultheriasalol 86°; Pyrogallylsalicylat 41°; Phenyl-α-Oxynaphtoat 96°; Phenylorthonitrosalicylat 102°; Phenylparanitrosalicylat 152°; p-Nitrophenylsalicylat 148°; Thymolsalicaylat flüssig; Disalol desgl.; β-Naphtol-α-Oxynaphtoat 138°; β-Naphtohydrochinonsalicylat 137°; Phenylresorcincarbonsäureester 146°.

Farbstoffe. Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel und Otto Hoffmann, beide in Lindenau-Leipzig. Verfahren zur Darstellung von rothen Farbstoffen durch Einwirkung der Tetrazoverbindungen des Diamidotriphenylmethans und seiner Homologen auf β-Naphtoldisulfosäure R. (D. P. 43644 vom 1. November 1887, Kl. 22.) Die Bildung des Diamidotriphenylmethans geschieht sehr glatt nach der Methode von Ullmann [1]) oder der von Mazzara [2]) durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Molekül Benzaldehyd, 2 Molekülen Anilin und concentrirter Salzsäure. Die Homologen aus den Toluidinen, Xylidinen und Cumidinen lassen sich in gleicher Weise leicht erhalten. Die gemischten Homologen des Triphenylmethans werden durch Erhitzen der aus 1 Molekül Benzaldehyd und 1 Molekül Aminbase entstehenden Benzylidenverbindungen mit 1 Molekül des Chlorhydrats einer anderen Base erhalten. Die Tetrazoverbindungen dieser Basen vereinigen sich mit 2 Molekülen β-Naphtoldisulfosäue R in alkalischer oder neutraler Lösung zu rothen Azofarbstoffen, welche Wolle langsam und gleichmässig anfärben und auf Baumwolle mittelst Beizen fixirt werden können. Der aus der Tetrazoverbindung des Diamidotriphenylmethans erhaltene Farbstoff färbt etwas blauer als Ponceau R; die aus den homologen Tetrazo-

[1]) Diese Berichte XVIII, 2, 2094.
[2]) Diese Berichte XVIII, 3, 334.

derivaten erhaltenen Farbstoffe sind im Allgemeinen von um so blauerer Nuance, je höher der Kohlenstoffgehalt der betreffenden Base ist. Die Verwendung folgender Basen ist geschützt: Diamidotriphenylmethan, Diamidodiorthotolylphenylmethan, Diamidodiparatolylphenylmethan, Diamidodixylylphenylmethan, Diamidodicumylphenylmethan, Diamidodiphenyltolylmethan, Diamidodiphenylxylylmethan, Diamidodiphenylcumylmethan, Diamidophenyltolylxylylmethan, Diamidophenyltolylcumylmethan, Diamidophenylxylylcumylmethan.

K. Oehler, Anilinfarbenfabrik in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung gelber basischer Farbstoffe der Phenylacridingruppe genannt Benzoflavine. (D. P. 43714 vom 28. Juli 1887, Kl. 22.) Wirkt auf ein Gemisch von einem Molekül eines aromatischen Metadiamins z. B. *m*-Phenylendiamin oder *m*-Toluylendiamin und einem Molekül seines salzsauren oder schwefelsauren Salzes ein Molekül Benzaldehyd ein, so ergeben sich Tetraamidosubstitutionsproducte des Triphenylmethans bezw. seiner Homologen bei Anwendung von *m*-Toluylendiamin z. B. Tetraamidoditolylphenylmethan. Der Process verläuft in der Weise, dass sich zunächst aus einem Molekül der Base und einem Molekül des Aldehyds eine dem Benzylidenanilin $C_6H_5N = CH - C_6H_5$ entsprechende Verbindung im speciellen Falle Monobenzylidin-*m*-Toluylendiamin bildet, welche sich dann mit dem Salz jener Base zu einem Triphenylmethanderivate (Tetraamidoditolylphenylmethan) vereinigt, dessen salzsaures Salz die Formel $C_{21}H_{24}N_4, 2HCl$ besitzt. Diese neuen Tetraamine gehen unter dem Einfluss Ammoniak abspaltender Mittel wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, salzsaures Anilin, ferner Metallchloride wie Chlorzink in Hydrodiamidophenylacridine (Hydrodiamidodimethylphenylacridin $C_{21}H_{21}N_3$) über, aus welchen durch Oxydation mittelst Luftsauerstoffs oder anderer schwacher Oxydationsmittel z. B. Eisenchlorid Diamidophenylacridine (Diamidodimethylphenylacridin $C_{21}H_{19}N_3$) gebildet werden. Diese Acridinabkömmlinge, welche Benzoflavine genannt werden sollen, sind rein gelbe Farbstoffe und eignen sich vorzüglich zum Färben von mit Tannin gebeizter Baumwolle.

K. Oehler, Anilinfarbenfabrik in Offenbach a. M. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung gelber, basischer Farbstoffe der Phenylacridingruppe, genannt Benzoflavine. (D. P. 43720 vom 27. October 1887. Zusatz zum Patent 43714 vom 28. Juli 1887, Kl. 22.) Siehe vorstehend. Gleichwie Benzaldehyd auf ein Gemisch von einem Molekül eines aromatischen Metadiamins und einem Molekül seines salzsauren oder schwefelsauren Salzes unter Bildung von Tetraamidosubstitutionsproducten des Triphenylmethans bezw. seiner Homologen einwirkt, bildet er auch mit den

neutralen Salzen der aromatischen Metadiamine Tetraamidoderivate des Triphenylmethans und seiner Homologen. So wird z. B. einem Gemisch von 100 kg schwefelsaurem *m*-Toluylendiamin mit 200 kg Alkohol von 50 pCt. und 25 kg Benzaldehyd, welcher einige Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt wird, schwefelsaures Tetraamidoditolylphenylmethan als sandiges Krystallpulver abgeschieden; letzteres Salz hat die Zusammensetzung $C_{21}H_{24}N_4, 2H_2SO_4$ und kann direct durch Erhitzen seiner salzsauren Lösung (z. B. 100 kg schwefelsaures Salz in 360 kg Salzsäure von 16.5 pCt.) unter Druck auf 160° in Hydrodiamidodimethylphenylacridin übergeführt werden, welches in der im Hauptpatent angegebenen Weise auf Benzoflavin verarbeitet wird.

Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a./M. Verfahren zur Darstellung einer Naphthylaminmonosulfosäure (D. P. 43740 vom 22. September 1887. Kl. 22.) Wird die in der Patentschrift 42112 [1]) beschriebene neue Naphtolmonosulfosäure F einige Zeit mit Ammoniak unter Druck auf 250° erhitzt, so tauscht sich die OH-Gruppe gegen NH_2 unter Bildung einer neuen Naphtylaminsulfosäure aus, welche als Naphtylaminsulfosäure F bezeichnet werden soll. Dieselbe wird auch durch directes Erhitzen der *α*-Naphalindisulfosäure mit Natron und Ammoniak erhalten. In beiden Fällen scheidet sich beim Ansäuern der in kochendem Wasser gelösten Reactionsmasse die F-Naphtylaminsulfosäure als weisser krystallinischer Niederschlag aus, welcher nach dem Erkalten abfiltrirt und durch Auswaschen mit Wasser völlig rein erhalten wird. Die Lösungen der Salze der F-Säure fluoresciren rothviolett; das Natriumsalz ist ziemlich schwer löslich und krystallisirt in Nadeln. Beim Behandeln mit salpetriger Säure löst sich die Säure mit gelblicher Farbe zu der in Wasser sehr leicht löslichen Diazoverbindung. Diese vereinigt sich mit Aminen und Phenolen zu einer Reihe von Farbstoffen, die durch dunkle Töne sich von den analogen, bis jetzt bekannten unterscheiden und sich durch Beständigkeit und Klarheit der Nüancen auszeichnen.

Zeugdruck. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Verfahren zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser beim Drucken. (D. P. 43433 vom 30. August 1887. Kl. 8.) Eine kalte concentrirte Lösung einer Diazo- oder Tetrazoverbindung wird mit einer der üblichen Verdickungen aufgedruckt und die Druckfarbe in einem kühlen Raum zur Trockene gebracht (man »verhängt kalt«), worauf durch eine alkalische Lösung eines aromatischen Oxykörpers passirt wird, wobei sich die Azofarbstoffe direct innerhalb der Gewebefasern niederschlagen. Dieses Druckverfahren gestaltet sich in

[1]) Diese Berichte XX, 3, 117.

Bezug auf die Reihenfolge der Manipulationen umgekehrt wie das analoge Färbeverfahren von Holliday, E. P. 2757/1880. Mit Erfolg wurden bei dem neuen Verfahren einerseits die Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen folgender Amine: Anilin, Toluidin, Xylindin, Cumidin, α- oder β-Naphtylamin, Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Amidoazoxylol, Benzidin, Tolidin und Diamidodiphenoläther und andererseits folgende aromatischen Oxykörper: Phenol, Resorcin, α- und β-Naphtol und Dioxynaphtalin angewendet.

Fettindustrie. Fabrik chemischer Producte, Actiengesellschaft in Berlin. Neuerung in dem Verfahren zur Abscheidung und Reinigung von Wollfett in Form einer »Lanolin« genannten Verbindung desselben mit Wasser. (D. P. 43615 vom 17. November 1885. II. Zusatz zum Patent 22516[1]) vom 20. October 1882, Kl. 23. Vergl. I. Zusatz 38444[2]). Anstatt wie im Hauptpatent angegeben, das Rohlanolin durch Centrifugiren abzuscheiden, wird jetzt dem Wollwaschwasser hartes, kalkhaltiges Wasser und daneben noch event. ein lösliches Salz einer alkalischen Erde oder eines Schwermetalles zugesetzt, wodurch unlösliche Seife gefällt, der Emulsionszustand der Flüssigkeit aufgehoben und das Wollfett oder Rohlanolin zur Abscheidung gebracht wird. Das in festen Flocken und käseartigen Massen emporsteigende Rohlanolin wird mittelst Gaze- oder Drahtsieben abgeschöpft und in bekannter Weise mit kaltem Wasser verknetet.

Fabrik chemischer Producte, Actiengesellschaft in Berlin. Neuerung in dem Verfahren zur Abscheidung und Reinigung von Wollfett in Form einer Lanolin genannten Verbindung desselben mit Wasser. (D. P. 43616 vom 17. November 1886. III. Zusatz zum Patent 22516 vom 20. October 1882, Kl. 23. Siehe vorstehend.) Käufliches Wollfett, welches aus Lanolin und Fettsäuren besteht, wird geschmolzen mit Alkalien behandelt, wodurch nur die Fettsäuren verseift werden, und in Methyl- oder Aethylalkohol gelöst. Hierbei bleibt das Lanolin als unlöslich in Alkohol zurück. Oder das Wollfett wird direct heiss mit einer Lösung von Alkalien in Alkohol behandelt und erkalten gelassen, wobei ebenfalls das Lanolin zurückbleibt. Das Verfahren kann leicht in folgender Weise ausgeführt werden. Wollfett wird durch Behandeln mit Ammoniak in eine Seifen-Emulsion übergeführt, welche mit starkem Alkohol versetzt wird, bis sich das Lanolin als käsig-krümelige Masse ausscheidet. Diese wird geschmolzen und durch Verknueten mit Wasser in pharmaceutisches Lanolin übergeführt.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 1, 1400.
[2]) Diese Berichte XX, 3, 124.

Fabrik chemischer Producte, Actiengesellschaft in Berlin. Neuerung in dem Verfahren zur Reinigung des Wollfettes behufs Herstellung von Lanolin. (D. P. 43617 vom 17. November 1885. II. Zusatz zum Patent 22516 vom 20. October 1882, Kl. 23. Siehe vorstehend.) Zur Herstellung einer Emulsion von Wollfett, wie sie im Hauptpatent benutzt und auch im vorstehenden Zusatzpatente erwähnt wird, können ausser Seife, Natronhydrat und Natriumcarbonat und den entsprechenden Kali- und Ammoniakverbindungen auch andere alkalische Stoffe, wie: Aminbasen, doppeltkohlensaure, kieselsaure und borsaure Alkalien, pflanzliche Emulsionsstoffe, wie Saponin oder thierische Emulsionsstoffe, wie Pancreatin u. dergl. benutzt werden.

Gährungsgewerbe. E. Bauer in Kolin, Böhmen, K. Kruis in Prag und R. Jahn in Prag-Bubna. Verfahren zur Herstellung vergährbarer Maischen bei Verzuckerung von Stärke mittelst einer Mineralsäure. (D. P. 43689 vom 30. September 1887, Kl. 6.) Die nach der Verzuckerung stärkehaltiger Materialien durch Mineralsäuren unter Druck erhaltenen heissen Maischen werden mit Soda oder alkalischen Erden nicht nur neutralisirt sondern alkalisch gemacht, wodurch die gährungshemmenden Beimischungen niedergeschlagen werden sollen. Durch Filtration werden dieselben in Gemeinschaft mit den Trebern entfernt, worauf die erhaltene Würze angesäuert und mit Hefe zur Gährung gebracht wird.

H. Nowack in Franzensthal bei Zbirow, Oesterreich. Reblausmittel. (D. P. 43643 vom 29. October 1887, Kl. 45.) Degrasartiges Fett wird erst langsam, dann stärker erhitzt und destillirt; das hierbei gewonnene Oel wird mit Schwefelsäure behandelt und dann mit Wasser gemischt, worauf das saure Wasser abgezogen und die zurückbleibende theerartige Sulfosäurelösung mit Natronlauge neutralisirt und eingedampft wird.

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

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Studien über chemisches Gleichgewicht von H. W. Bakhuis-Roozeboom (*Zeitschr. physikal. Chem.* II, 449). Uebersicht über die seit 1884 von dem Verfasser verfolgten Untersuchungen. Horstmann.

Versuch, den Einfluss der Volumänderung der Gefässe bei Messungen der Ausdehnung von Flüssigkeiten zu eliminiren, von J. J. Boguski (*Zeitschr. physikal. Chem.* II, 482). Die vorgeschlagene Methode wird genau beschrieben und durch eine Zeichnung erläutert. (Vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 275.) Horstmann.

Ueber die Gefrierpunkte verdünnter wässriger Lösungen, von F. M. Raoult (*Zeitschr. physikal. Chem.* II, 488). Auf Anregung giebt der Verfasser einige Details und Berichtigungen zu seinen früheren Publicationen. (Vergl. das folgende Referat.) Horstmann.

Ueber den Gefrierpunkt verdünnter wässriger Lösungen, von S. Arrhenius (*Zeitschr. physik. Chem.* II, 491). Die Beziehung zwischen der Gefrierpunktserniedrigung und dem elektrischen Leitungsvermögen wässriger Lösungen, welche der Verfasser hergeleitet hat (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 45), fand sich in einigen Fällen nicht befriedigend durch die vorhandenen Beobachtungen bestätigt. Es liess sich aber vermuthen, dass die Abweichungen durch ungenaue Bestimmung der Gefrierpunkte veranlasst seien. Die wiederholte Untersuchung der betreffenden Lösungen ergab denn auch in der That bessere Uebereinstimmung. Horstmann.

Notiz über die Dichtigkeit der Lösungen von Ceriumsulfat von B. Brauner (*Journ. chem. Soc.* 53, 357). Das wasserfreie Ceriumsulfat löst sich bedeutend leichter und in grösserer Menge als das krystallisirte Hydrat. Eine scharfe Grenze zwischen gesättigten und übergesättigten Lösungen ist indessen schwierig zu bestimmen. Die Lösungen von gleicher Concentration haben gleiche Dichtigkeit, ob sie mit dem wasserfreien Salze oder mit dem Hydrate hergestellt sind. Horstmann.

Ueber die Volumänderung der Gase beim Mischen; ein Beitrag zur Frage, ob der Druck eines gesättigten Gases im Vacuum ein anderer ist, als in einem Gase, von F. Braun (*Ann. Phys. Chem.*, N. F., XXXIV, 943). Die Versuche erstreckten sich hauptsächlich auf Mischungen von Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd mit einander und mit Luft oder Wasserstoff. Gleiche Volume der Gase wurden zusammengebracht und die eintretende Druckänderung nach einer Differenzmethode, welche den Einfluss der Temperatur ausschloss, ermittelt. Der Druck nahm in allen Fällen zu; aber die beobachtete Druckänderung setzt sich aus mehreren Theilen zusammen. Denn bei der Mischung dehnt sich jedes der Gase auf das doppelte Volum aus und dabei könnte der Druck nur dann constant bleiben, wenn das Mariotte'sche Gesetze genau befolgt würde. Berücksichtigt man die bekannten Abweichungen von diesem Gesetze, so bleibt noch eine Druckänderung übrig, die von der gegenseitigen Einwirkung der gemengten Gase herrührt. Diese Einwirkung zeigte sich namentlich bei Gemischen von Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd nicht unbeträchtlich. Denkt man sich in einer gegebenen Menge Schwefeldioxyd unter Atmosphärendruck die Hälfte der Moleküle hinweggenommen und durch Kohlendioxydmoleküle ersetzt, so fällt durch die gegenseitige Anziehung der beiden Stoffe der Druck um circa 4 mm Quecksilber. — Nach diesen Erfahrungen muss man schliessen, dass auch der Druck eines gesättigten Dampfes im Vacuum im Allgemeinen nicht so gross sein wird als in einem Gase. Horstmann.

Verbindungswärme der primären, secundären und tertiären aromatischen Monamine mit Säuren, von Leo Vignon (*Compt. rend.* 106, 1722). Die trockenen Amine wurden in verdünnter Säure gelöst, die sich im Calorimeter befand. Bei äquivalenten Mengen ergaben sich folgende Wärmewerthe für je 1 Mol. Gewicht des betr. Amins mit

	Chlorwasserstoff	Schwefelsäure
Anilin	—7.38 Cal.	8.75 Cal.
Monomethylanilin . .	6.91 »	8.06 »
Dimethylanilin . . .	6.81 »	7.60 »

Ein zweites Aequivalent der Säuren entwickelte nur noch kleine Wärmemengen. Dagegen ergab bei Essigsäure und Anilin das erste Aequivalent 3.85, das zweite 2.14 Cal. Das Acetat, welches man im festen Zustand nicht erhalten kann, bildet sich auch in der Lösung nur sehr unvollständig. Horstmann.

Ueber das magnetische Rotationsvermögen einiger gesättigten und ungesättigten zweibasischen Säuren und deren Derivate, und des Mesityloxyds, von W. H. Perkin (*Journ. Chem. Soc.* 53, 561). Ueber die Methode und den Gang der Untersuchungen des

Verfassers siehe *diese Berichte* XVII, 549. Die wichtigsten Resultate der vorliegenden Arbeit fasst derselbe in folgenden Sätzen zusammen:

Die Glutarsäure erscheint als das erste wahre Homologe in der Reihe der zugehörigen zweibasischen Säuren. — Der Propyläther der Bernsteinsäure hat eine geringere Reihenconstante als der Aethyläther, übereinstimmend mit analogen Beobachtungen an den Verbindungen der fetten Säuren. —

Das Rotationsvermögen des Anhydrids der Brenzweinsäure zeigt, dass bei der Verbindung desselben mit Wasser Condensation stattfindet, wie bei andern Anhydriden; das Rotationsvermögen der resultirenden Säure ist kleiner, als die Summe der Rotationsvermögen des Anhydrids und des Wassers. —

Das Rotationsvermögen des Mesityloxyds zeigt, dass die ungesättigten Ketone in Bezug auf die magnetische Rotation mit andern ungesättigten Körpern übereinstimmen. —

Das Rotationsvermögen der Ester, der Maleïn-, Citracon- und Itaconsäure entspricht demjenigen anderer ungesättigter Verbindungen, die um H_2 von den gesättigten abstehen; ihre Structur erscheint im Allgemeinen analog derjenigen der gewöhnlichen zweibasischen Säuren. — Die Aether der Fumar-, und Mesaconsäure haben dagegen viel höheres Rotationsvermögen als die gewöhnlichen ungesättigten Verbindungen; dasselbe ist beinahe so gross, als wenn sie aus gesättigten Verbindungen durch Verlust von H_4 entstanden wären. Ihre allgemeine Structur ist dem Anscheine nach analog derjenigen gewöhnlicher zweibasischer Säuren; die Verschiedenheit des Charakters wird am besten erklärt durch eine verschiedene Lagerung, d. h., durch die Hypothese van't Hoff's. —

Das Rotationsvermögen der Anhydride von Maleïn- und Citraconsäure ist abnorm klein; diese Thatsache kann gegenwärtig nicht befriedigend erklärt werden. —

Moleculargewichts-Bestimmungen nach der Methode von Raoult ergaben für die meisten der untersuchten Substanzen die gewöhnlich angenommenen Werthe; jedenfalls sind dieselben nicht polymer.

Horstmann.

Ueber die Moleculargewichte der Citracon-, Itacon-, Mesacon-, Fumar- und Maleïnsäure, von Paternò und Nasini (*Rend. Acc. dei Lincei* IV, 685). Die Gefrierpunkte der wässrigen Lösungen entsprechen befriedigend den Formeln $C_5H_6O_4$ und C_4H_4O. Untergeordnete Abweichungen wollen die Verfasser durch Anhydridbildung erklären.

Horstmann.

Ueber die Dampfdichte des Aluminiumchlorids und über das Moleculargewicht dieser Verbindung, von C. Friedel und J. M. Crafts (*Compt. rend.* **106**, 1764). Das reine krystallisirte

Aluminiumchlorid schmilzt unter Druck gegen 190°. Seine Dampfspannung wächst von 0.33 auf 3.60 Atmosphären, wenn die Temperatur von 168° bis auf 213° gesteigert wird; sie ist bei etwa 183° gleich einer Atmosphäre. Die Verfasser halten sich danach berechtigt anzunehmen, dass bei Temperaturen von 218° (Naphtalindampf) und höher, und bei Drucken unter einer 1 Atmosphäre der Dampf des Aluminiumchlorids dem vollkommenen Gaszustand nahe genug ist, um zuverlässige Dichtemessungen machen zu dürfen. Ihre Versuche erstreckten sich bis zu 433°. Sie wurden nach der Dumas'schen Methode ausgeführt. Besondere Vorsichtsmaassregeln schlossen möglichst jede Feuchtigkeit aus. Die Resultate sind folgende:

Temperatur	Druck	Dampfdichte	Temperatur	Druck	Dichte
218°.0	0.59 Atm.	8.87	356°.9	0.98 Atm.	9.17
218°.3	0.88 »	9.17	357°.3	0.96 »	9.42
218°.3	0.99 »	9.69	398°.2	0.97 »	9.20
218°.1	0.39 »	9.54	390°.0	0.79 »	9.11
218°.1	0.29 »	9.34	400°.0	0.95 »	9.27
218°.1	0.40 »	9.93	415°.0	0.57 »	8.73
263°.2	0.98 »	9.50	428°.9	0.97 »	8.31
263°.7	0.99 »	9.51	428°.9	0.54 »	8.71
306°.5	0.97 »	9.46	429°.0	0.87 »	8.39
306°.5	0.95 »	9.44	432°.7	0.90 »	8.96
356°.9	0.89 »	9.34	—	— »	—

Diese Zahlen stimmen überein mit den Angaben von Deville und Troost (9.35 im Quecksilberdampf und 9.349 im Schwefeldampf), und sie entfernen sich sämmtlich nicht allzuweit von der Zahl 9.24, welche der Formel Al_2Cl_6 entspricht. Die Verfasser schliessen daraus, dass in einem Temperaturintervall, welches circa 35 Grad über dem Siedepunkt beginnt und circa 200 Grad umfasst, die Moleculargrösse des Aluminiumchlorids durch jene Formel dargestellt wird. Die wiedersprechenden Resultate, welche Nilson und Pettersson (vergleiche *diese Berichte* XX, Ref. 623) erhielten, sind durch die Anwendung der Victor Meyer'schen Methode bedingt. Die Vermischung des Dampfes mit einem Gase begünstigt die Dissociation; daher werden bei 440° schon viel kleinere Werthe erhalten als nach den Resultaten der Dumas'schen Methode zu erwarten wäre. (Vergl. *diese Berichte* XXI, 2018.)

Horstmann.

Anwendung des Carnot'schen Princips auf endothermische Reactionen von Pellat (*Compt. rend.* 107, 34). Wenn T_1 die niedrigste Temperatur bedeutet, bei welcher eine exothermische Reaction eintritt (z. B. die Verbrennung von Wasserstoff oder Kohlen-

stoff mit Sauerstoff), so kann die umgekehrte Reaction, die endothermisch ist, (die Zersetzung des Wassers oder der Kohlensäure) nur unter der Bedingung stattfinden, dass die nöthige Wärme von einer Quelle stammt, deren Temperatur höher ist als T_1. Soll die endothermische Reaction bei einer Temperatur stattfinden, die niedriger ist als T_1, um so mehr übersteigen, je grösser die absorbirte Wärmemenge ist. Die Zersetzung der Kohlensäure in den lebenden Pflanzen kann darnach bei gewöhnlicher Temperatur erfolgen, trotzdem sie unter beträchtlicher Wärmeabsorption vor sich geht, weil die Temperatur der Sonne, welche die Zersetzungswärme durch Strahlung liefert, viel höher ist als die Verbrennungstemperatur der entstehenden organischen Substanzen.

Horstmann.

Zur Kritik der Abhandlung von J. Wislicenus: »Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen« von A. Michaël (*Journ. prakt. Chem.*, N. F., 38, 6). Da über die Abhandlung von Wislicenus an dieser Stelle (*diese Berichte* XX, Ref. 448) ausführlich berichtet wurde, sei auch auf die eingehende Kritik hingewiesen, die den Verfasser zu dem Schlusse führt, dass die von Wislicenus behauptete Uebereinstimmung seiner Theorie mit den Thatsachen nur scheinbar sei, da sie theils durch unberechtigte Annahmen, theils durch einseitige Deutungen, mit Uebergehung zahlreicher wiedersprechender Thatsachen hergestellt werde. Die Einzelheiten der Kritik lassen sich im Auszug nicht wiederholen.

Horstmann.

Ueber die specifische Wärme einiger fester organischer Verbindungen, von H. Hess (*Inaug.-Diss.*, Erlangen 1888). Die Messungen des Verfassers, mit dem Eiscalorimeter ausgeführt, ergaben die specifischen Wärmen der genannten Substanzen als Function der Temperatur wie folgt:

Oxalsäure	0.2941 + 0.00167 t
Malonsäure	0.2473 + 0.00144 »
Bernsteinsäure	0.2518 + 0.00152 »
Isobernsteinsäure	0.3067 + 0.00122 »
Glutarsäure	0.2620 + 0.00180 »
Brenzweinsäure	0.2677 + 0.00168 »
Dimethylmalonsäure	0.2666 + 0.00172 »
Zucker	0.2387 + 0.00173 »
Benzoësäure	0.1946 + 0.00250 »
Orthophtalsäure	0.2016 + 0.00145 »
Glutarsäure flüssig	0.6580 + 0.00142 »
Benzoësäure flüssig	0.3474 + 0.00262 »

Horstmann.

Sammlung der specifischen Gewichte von wässrigen Lösungen von G. Th. Gerlach (*Zeitschr. anal. Chem.* 27, 271—358). Die vorliegende sehr umfangreiche Abhandlung ist eine Fortsetzung der 1871 vom Verfasser publicirten Arbeit (*Zeitschr. anal. Chem.* 8, 245). Sie enthält eine sehr reichhaltige Sammlung von specifischen Gewichten wässriger Lösungen von Basen, Säuren und Salzen, verglichen mit ihrem Gehalt an reiner Substanz. In den Tabellen ist der Gehalt sowohl in Procenten als in Molekülen ausgedrückt, und auf die molecuiare Concentration wird vielfach Bezug genommen. Es werden die Lösungen folgender Verbindungen besprochen: Aetzkali, Aetznatron, Fluornatrium, Chlorrubidium, Kupferchlorid, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, Nickelchlorür, Kobaltchlorür, Platinchlorid, Eisenoxydulsulfat, Eisenalaun, Kalialaun, Chromalaun, wolframsaures Natrium; die Nitrate von Ammonium, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum, Blei, Kupfer, Silber, Zink, Cadmium, Cobalt, Nickel, Mangan, Eisen; ferner die Acetate von Ammonium, Natrium, Kalium, Calcium, Baryum; Ammoniumcarbonat; Chlor-, Brom-, Jodwasserstoffsäure, schweflige Säure, Schwefelsäure, Chromsäure, Salpetersäure, Chlorsäure, Bromsäure, Jodsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure.

Nach den vorliegenden Beobachtungen ist das specifische Gewicht der reinen Schwefelsäure (1.8384) niedriger als das einer 98 procentigen Säure (1.8403). Die reine Schwefelsäure wird gewöhnlich durch Vermischen von concentrirter Schwefelsäure mit einer genügenden Menge rauchender Schwefelsäure erhalten. Gerlach hält es für wahrscheinlich, dass in dieser Mischung Schwefelsäureanhydrid und Wasser getrennt vorhanden sind; nach früheren Beobachtungen zeigen nämlich Lösungen von Schwefelsäureanhydrid in Wasser ein geringeres specifisches Gewicht als Lösungen von Schwefelsäure (H_2SO_4) von gleicher Sättigungscapacität. Die Lösungen von Kaliverbindungen haben ein höheres specifisches Gewicht als diejenigen von Natronverbindungen gleichen Concentrationsgrades.

Die Verhältnisse der Concentration beim Auflösen der Salze in Wasser werden eingehend besprochen und durch Tabellen erläutert. Ein weiterer Abschnitt handelt von den Beziehungen der specifischen Gewichte von Salzlösungen zu ihrer specifischen Wärme. Die Ergebnisse der Untersuchung, soweit zusammengehörige Salzgruppen in Betracht kommen, werden in folgende Sätze zusammengefasst:

1. Die Höhe der specifischen Gewichte von Salzlösungen nimmt bei gleicher molecularer Concentration zu mit der Höhe der Molecargewichte der gelösten Salze.

2. Die Abnahme der specifischen Wärme wächst bei gleicher molecularer Concentration mit der Höhe der Molecargewichte der gelösten Salze.

3. Die specifische Wärme nimmt bei allen Lösungen mit der Verdünnung der Lösung im Verhältniss viel schneller ab als die specifischen Gewichte oder die Aräometergrade.

4. Der Quotient aus dem specifischen Gewicht durch die specifische Wärme nimmt bei allen Salzlösungen zu mit der Grösse der Concentration.

5. Bei gleicher molecularer Concentration wächst dieser Quotient mit der Höhe der Moleculargewichte der gelösten Salze. Den Schluss der Mittheilung bildet die Besprechung der Lösungswärme; es wird betont, dass ein klares Verständniss über die Vorgänge beim Lösen der Salze und beim Verdünnen der Salzlösungen, welches zur Zeit noch fehlt, nur mit Hülfe der aufblühenden Thermochemie zu erreichen sei. F. Myllus

Beiträge zur Kenntniss der Reactionsverhältnisse der Platooxalate, von H. G. Söderbaum (*Oefvers. of Kongl. Vet. Akad. Förh.* 1888, 123). Wie Verfasser früher nachgewiesen hat treten die Platooxalate in zwei isomeren Formen auf, eine hellgefärbte mit höherem specifischem Gewicht und eine dunkler gefärbte mit niedrigerem specifischem Gewicht. Verfasser hat nun die beiden Formen auf ihr Verhalten gegen Ammoniak und salpetrige Säure geprüft. Ammoniak wirkt auf die Platooxalate nach folgender Gleichung ein: $n(NH_3) + R_2^{I}C_2O_4 . C_2O_4Pt = R_2^{I}C_2O_4 + Pt(NH_3)nC_2O_4$, wo n 2 oder 4 sein kann. Das helle Calciumplatooxalat giebt beim Kochen mit Ammoniak Platodiaminoxalat neben Calciumoxalat. Ebenso verhält sich das dunkle Salz, nur geht die Reaction hier schneller von Statten. Mit kaltem Ammoniak übergossen, bildet das helle Salz nach längerer Zeit neben Platodiaminoxalat ein dunkelgrünes Salz von der Zusammensetzung $Pt(NH_3)_4C_2O_4 + H_2O$ sowie ein hellgelbes, welches die Zusammensetzung $Pt(NH_3)_2C_2O_4$ hat. Die nämlichen Producte giebt auch das dunkle Calciumplatooxalat, nur wirkt das Ammoniak hier augenblicklich ein, wobei zuerst das grüne Salz entsteht. Bei Einwirkung von Kaliumnitrit (50 pCt. Lösung) auf eine neutrale Lösung der Platooxalate, zeigen die hellen und dunklen Salze vollständige Verschiedenheit. Eine concentrirte Lösung der hellen Kalium- oder Natriumsalze giebt unter diesen Bedingungen einen Niederschlag von unverändertem Salz. Bei Lösung der dunklen Salze entsteht kein Niederschlag, beim Verdunsten werden aber wasserhelle Krystalle erhalten, welche keine Oxalsäure enthalten, sondern Kaliumplatonitrit sind. Die dunklen Salze, welche grösseres Molecularvolumen besitzen, sind somit leichter zersetzlich. Die Bindung zwischen Platin und Oxalyl scheint in ihnen mehr labiler Natur zu sein, als in den isomeren hellgefärbten Salzen. Hjelt.

Weitere Bestimmungen des Atomgewichtes von Kupfer von Th. W. Richards (*Americ. Chem. Journ.* 10, 187—191). Bei einem Versuche hatte sich ergeben, dass das durch Kupfer gefällte Silber durch Trocknen bei 150°, wie bei der oben erwähnten Untersuchung geschah, noch nicht die letzten Spuren Wasser verlor. Es wurden deshalb zwei weitere Versuchsreihen mit Kupfer verschiedener Herkunft ausgeführt, und das gefällte Silber jedesmal nach dem Trocknen bei 150° und dann nochmal nach dem Erhitzen bis zu beginnender Rothglut gewogen. Es ergab sich das Atomgewicht des Kupfers aus dem geglühten Silber (Ag = 107.675) im Mittel aus 5 Versuchen = 63.450 (± 0.0006). Das Mittel der Ergebnisse, welche aus dem bei 150° getrockneten Silber berechnet wurden, betrug 63.436 gegenüber dem früher gewonnenen 63.437. Sonach erscheint das Atomgewicht des Kupfers constant, wenigstens in Bezug auf Salpetersäure und Silber. Schertel.

Nachtrag betreffend das Verhältniss der Atomgewichte des Sauerstoffs und Wasserstoffs von J. Parsons Cooke und Th. W. Richards (*Americ. Chem. Journ.* 10, 191—196). Von Lord Rayleigh wurden die Verfasser aufmerksam gemacht, dass luftleer gemachte Glasgefässe durch den äusseren Luftdruck ihr Volum verringern und sonach, wenn sie als Gegengewicht eines mit Luft gefüllten Gefässes benutzt werden, einen geringeren Auftrieb erleiden als dieses. Sie bestimmten deshalb die Volumverminderung, welche der von ihnen benutzte Glasballon unter solchen Umständen erfuhr, und beobachteten, dass dieselbe 1.66 ccm betrug, entsprechend 0.00198 *g* Wasserstoff. Nach Einführung dieser Correction ergiebt sich aus ihren Versuchen H : O = 1.000 : 15.869 (± 0.0017) (siehe Lord Rayleigh, *diese Berichte* XXI, Ref. 217 u. 507). Schertel.

Ueber die Uranate des Ammoniums und gewisser Amine, von A. J. Garzon und T. H. Norton (*Americ. Chem. Journ.* 10, 219 bis 221). Die normalen Uranate der Metallbasen zeigen mit Ausnahme der nach Zimmermann's Verfahren dargestellten Uranate des Kaliums, Natriums und Lithiums eine von der berechneten mehr oder minder abweichende Zusammensetzung. Die Versuche der Verfasser, Uranate des Ammoniums und der substituirten Ammoniake darzustellen, welche die von der Theorie geforderte Zusammensetzung haben, waren nicht von Erfolg gekrönt. Schertel.

Einige neue Nitroprusside von T. H. Norton (*Americ. Chem. Journ.* 10, 222—224). Dargestellt wurden die Verbindungen mit Cadmium, Quecksilber, Cobalt und Nickel. Dieselben sind amorph und theilweise zu genauerer Untersuchung nicht geeignet. Schertel.

Die Einwirkung einiger bestimmter Mikroorganismen auf Salpetersäure, von Percy F. Frankland (*Chem. Soc.* 1888, 373 bis 390). Bei diesen Versuchen wurden Reinculturen bestimmter in der Atmosphäre und in natürlichen Wässern vorkommender Mikroben benutzt. Die Salpetersäure, deren Veränderung unter dem Einfluss der Mikroorganismen beobachtet werden sollte, befand sich als Calciumnitrat in der Nährflüssigkeit. Um das Wachsthum der Mikroben zu fördern, musste noch etwas Pepton der Nährlösung zugefügt werden. Die Ergebnisse der Versuche waren: 1. Die Mikroorganismen sind bezüglich des Vermögens Salpetersäure zu reduciren sehr verschieden; von den 32 Formen derselben, deren Verhalten geprüft wurde, entbehrten 15 oder 16 dieses Vermögen gänzlich. 2. Diese Verschiedenheit kann zur Unterscheidung morphologisch sehr ähnlicher Mikroben dienen. 3. Das Verhalten verschiedener Mikroorganismen gegen Salpetersäure änderte sich nicht als der Zutritt der Luft zu den Nährlösungen abgeschnitten wurde. 4. Niemals ging die Reduction bis zur Bildung merklicher Mengen von Ammoniak; das Auftreten von Ammoniak in den Lösungen war fast allein dem Zerfall des Peptons zuzuschreiben. 5. Die Menge des in gegebener Zeit zu Nitrit reducirten Nitrates zeigte sich in einigen Fällen bestimmt durch die Menge organischer Substanz in der Nährlösung; Pepton begünstigte die Reduction mehr als der Zucker. Bei denselben Versuchen zeigte sich, dass die Menge des gebildeten Ammoniak grösser wurde, je mehr Pepton im Verhältnisse zum Zucker vorhanden war. 6. In fast allen Fällen, in welchen theilweise oder vollständige Reduction des Nitrates zu Nitrit eintrat, war die Summe des als Nitrat und Nitrit in der fermentirten Lösung vorhandenen Stickstoffes gleich der Stickstoffmenge in der ursprünglichen nicht fermentirten Flüssigkeit. Nur in einem Falle mit Bacillus aquatilis, welcher Nitrate nicht zu Nitriten reducirt, wurde wiederholt beobachtet, dass beträchtliche Mengen Stickstoff während des Wachsthumes verschwinden. 7. Keiner der untersuchten Organismen vermochte ammoniakalischen Stickstoff in salpetrige Säure oder Salpetersäure überzuführen, wenn sie in eine chlorammoniumhaltende Nährlösung gebracht wurden. Schertel.

Analysen von Gadolinit und Homilit von Wolfr. Peterson (*Oefvers. Kongl. Vet. Akad. Förh.* 1888, 179). Verfasser theilt die analytischen Resultate einiger Untersuchungen über die genannten Mineralien mit. Die Gadolinite sind aus sieben verschiedenen Fundarten, und zeigen nicht unbedeutende Verschiedenheiten in der Zusammensetzung. Der Gehalt an »Gadoliniterden« wechselt zwischen 35 und 46 pCt., der der Ceritoxyde zwischen 4.7 und 16.7 pCt. Die Zusammensetzung des mit Gadolinit isomorphen Homilits kann durch die Formel $Ca_2FeB_2 . Li_2O_{10}$ ausgedrückt werden, wenn man von einer geringen Menge von Sesquioxyden absieht. Hjelt.

Organische Chemie.

Einwirkung von chloriger Säure auf Heptylen, von Robert G. Grissom (*Americ. Chem. J.* 10, 225—229). Die Reactionsproducte sind vermuthlich Essigsäure, eine chlorhaltige Säure und ein Chlorhydrin. Keiner dieser Körper wurde mit genügender Sicherheit festgestellt. Schertel.

Ueber die Einwirkung von Siliciumtetrachlorid auf Aceton, von T. H. Norton und J. H. Westenhoff (*Americ. Chem. J.* 10, 209—213). Auf 0° abgekühltes Aceton nimmt Siliciumtetrafluorid in ansehnlichen Mengen auf und färbt sich dabei dunkel. Beim Stehen an der Luft wird ein Theil des absorbirten Gases wieder frei gegeben, ein anderer entweicht beim Erhitzen des Productes in einer mit Rückflusskühler versehenen Flasche. Bei der Destillation bilden sich theerartige Producte, die Destillate färben sich rasch dunkel. Nur zwei beständigere Fractionen, deren Siedepunkt zwischen 90—100° lag, konnten isolirt werden. Die eine, leichter als Wasser, scheint eine Verbindung von Aceton mit einer geringen Menge Kieselsäure gewesen zu sein, die andere mit dem spec. Gew. 1.36 enthielt 75 pCt. Fluor und Sauerstoff; wegen Mangel einer sicheren Fluorbestimmung in organischen Substanzen konnte ihre Zusammensetzung nicht erschlossen werden. Schertel.

Ueber die Grenze der Bromirung von Aceton bei 0° und die Einwirkung von Sulfocyanammonium auf Monobromaceton, von T. H. Norton und J. H. Westenhoff (*Americ. Chem. J.* 10, 213—216). Mit Eis gekühltes Aceton, 100 g, nahm nach und nach 335 g Brom auf und hatte nach sorgfältigem Waschen das spec. Gew. 2.35. Nachdem noch einmal 100 g Brom zugeführt waren, zeigte sich freies Brom in der Flüssigkeit, die durch fortgesetzte Waschungen mit Wasser ihr Volumen anfangs nur wenig, dann aber sehr rasch verminderte, bis ein tief rothes Product vom specifischen Gewicht 2.2 erhalten wurde, welches nach kurzem Stehen wieder den Geruch von freiem Brom beobachten liess. Es scheint sonach nicht möglich zu sein, durch directe Zugabe von Brom in niedriger Temperatur das gesammte Aceton in eine Verbindung mit mehr als 1 Atom Brom zu verwandeln; vielmehr der Einwirkung des Broms eine Grenze gesetzt zu sein, über welcher hinaus rasche Zersetzung erfolgt. Durch diesen Versuch wird die Angabe von Linnemann (*Liebig's Ann.* 125, 307) wiederlegt, welcher neben Epibromhydrin und Acroleïn ein Additionsproduct beobachtet haben will. — Während Monochloraceton und Ammoniumsulfocyanid unter Bildung von Sulfocyanpropimin

auf einander wirken (Tscherniac und Norton, *diese Berichte* XVI, 345) scheint Monobromaceton nicht im Stande zu sein, diese Umwandlung einzugehen.

Schertel.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Acenaphten, von J. T. Kebler und T. H. Norton (*Amer. Chem. J.* 10, 217). Acenaphten wird von Chlorgas sofort heftig angegriffen und unter Entbindung von Chlorwasserstoff und beträchtlicher Wärmemengen verflüssigt. Wenn gröfsere Mengen Chlor absorbirt sind, so zeigt die strohgelbe Flüssigkeit tief blaue Fluorescenz, doch verschwindet diese Erscheinung vollständig mit eingetretener Sättigung. Das Endproduct, eine bei 12° sehr zähe Flüssigkeit zersetzt sich unter Wasser oder mit Feuchtigkeit; sie konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Durch Destillation erfährt sie ebenfalls Zersetzungen, eines der Destillate zeigte annähernd die Zusammensetzung von Trichloracenaphten.

Schertel.

Ueber Benzazimid, von H. Finger (*Journ. für pr. Chem.* 37, 431—445). Der, *diese Berichte* XX, Ref. 255, beschriebene Körper erhält den Namen Benzazimid; er hat die Constitution $C_6H_4\begin{cases}CO.NH\\ \quad\quad |\\ N=N\end{cases}$.

Aethylbenzazimid schmilzt gegen 70°. Alkalilauge zersetzt das Benzazimid, die Methyl- und Aethylverbindung schon in der Kälte unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung von Anthranilsäure; Salzsäure bei 125° im Rohr unter Bildung von Salicylsäure und Chlorbenzoësäure. Einen dem Benzazimid isomeren Körper herzustellen, ist nicht gelungen; Methylamidobenzamid liefert bei der Behandlung mit salpetriger Säure Nitrosomethylamidobenzamid, Schmelzpunkt 149°.

Schotten.

Jodirung phenolartiger Körper mit den Jodstickstoffen von C. Willgerodt (*Journ. f. pr. Chem.* 37, 446—449). Behandelt man eine alkoholisch-wässrige Phenolkaliumlösung mit fertigem Jodstickstoff, so entsteht neben *p*-Jodphenol das Trijodphenol, Schmp. 155°. Bei der Jodirung wässrig-alkoholisch-ammoniakalischer Phenollösungen entsteht neben *o*-Jodphenol als Hauptproduct auch *p*-Jodphenol, Di- und Trijodphenol. Aus β-Naphtol entsteht nach beiden Methoden *o*-β-Jodnaphtol neben andern Producten. Ueber die Jodirung des Thymols und der Kresole soll später berichtet werden.

Schotten.

Vorläufige Mittheilung zur Kenntniss der Hydrazine von C. Willgerodt (*Journ. f. pr. Chem.* 37, 449—454). Bei der Einwirkung von *a*-*m*-Dinitrochlorbenzol auf Phenylhydrazin entsteht neben dem starren «-Dinitrohydrazobenzol (*diese Berichte* XXI, Ref. 400) ein flüssiges, welches der Verfasser als mit jenem geometrisch isomer anspricht.

Schotten.

Ueber die Constitution des Benzols und die centrale Bindung der aromatischen Kohlenstoffkerne von A. Claus (*Journ. für pr. Chem.* 37, 455—464). Verfasser kritisirt die Ausführungen v. Baeyer's (*diese Berichte* XXI, Ref. 495) und plaidirt für seine Diagonalformel, welche nicht nur die Entstehung solcher Additionsproducte erkläre, die sich durch Anlagerung von zwei einwerthigen Atomen oder Atomgruppen an den Benzolring in Orthostellung bilden, sondern welche auch keinen Gegensatz, vielmehr lediglich eine Verallgemeinerung der Kekulé'schen Formel sei, wenn man annehme, die sechs centralen Valenzen seien in der centralen Bindung so ausgeglichen, dass sie unter Umständen auch als drei, zwischen je zwei orthoständigen Kohlenstoffatomen, ausgeglichene Bindungen zur Geltung kommen könnten.

Schotten.

Ueber das Verhalten von Natriummalonäther gegen Resorcin von A. Michaël (*Journ. f. pr. Chem.* 37, 469—471). Bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Natriummalonsäureester auf Resorcin entsteht in geringer Menge ein Körper, welcher sich in reichlicher Menge nach folgendem Verfahren darstellen lässt: Eine Lösung von Resorcin in Acetessigester, zu welcher man in der Kälte festes Natriumäthylat hinzugefügt hat, wird in einer Atmosphäre von Wasserstoff 10 Stunden im Wasserbad erwärmt, das Product in Wasser gelöst, mit Säure abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt. Dieser Körper ist β-Methylumbelliferoncarbonsäure, $C_{11}H_8O_5$, und bildet farblose Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser, spärlich in heissem; leicht löslich in Alkohol. Die Lösung in Alkalien fluorescirt, wie diejenige des β-Methylumbelliferons. In letzteres und in Kohlensäure zerfällt die neue Säure, wenn sie einige Grade über ihren Schmelzpunkt (191°) erhitzt wird. (Vergl. auch *diese Berichte* XX, Ref. 320.)

Schotten.

Berichtigung von Fr. Kehrmann (*Journ. f. pr. Chem.* 37, 472). Beim Sulfoniren des *o*-Kresols entsteht, in Uebereinstimmung mit der Beobachtung von Hantke (*diese Berichte* XX, 3209), neben *o*-Kresol-*p*-sulfosäure eine Isomere, deren Kaliumsalz beim Jodiren mit Jod und Jodsäure ein schwer lösliches, wasserfreies Kaliumsalz einer Jod-*o*-Kresolsulfosäure liefert. (Vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 400.)

Schotten.

Zur Alloisomerie in der Krotonsäurereihe von A. Michaël und H. Pendleton (*Journ. f. pr. Chem.* 38, 1—5). Während sich die Allo-α-bromkrotonsäure (Schmp. 92°) durch Einwirkung von Alkalien auf α-β-Bibrombuttersäure fast in der berechneten Menge gewinnen lässt, erhält man auf demselben Weg aus α-Bibrombuttersäure nur eine geringe Menge der bei 106° schmelzenden α-Bromkrotonsäure.

Die letztere entsteht aber glatt aus der ersteren, wenn man diese 15 Stunden im Rohr auf 130—140° erhitzt. Beide α-Bromkrotonsäuren geben, in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom behandelt, dieselbe α-β-Tribrombuttersäure, Schmp. 115—116°. Mit alkoholischem Kali in der Kälte behandelt, geht die letztere in die α-β-Bibromkrotonsäure, Schmp. 94° (*diese Berichte* XIV, Ref. 1081) über. Sowohl die bei 92°, wie die bei 106° schmelzende α-Bromkrotonsäure liefert, mit Natriumamalgam reducirt, die feste Krotonsäure. Die bei 106° schmelzende α-Bromkrotonsäure giebt bei der Behandlung mit wässriger Kalilauge in der Wärme sehr rasch die berechnete Menge Bromwasserstoffsäure ab, während in derselben Zeit aus der bei 92° schmelzenden nur wenig austritt. Dieselben Verhältnisse scheinen bei den α-Chlorkrotonsäuren vorzukommen.

Schotten.

Ueber das α-γ-Dimethyl-p-Toluchinolin von W. Pfitzinger (*Journ. f. pr. Chem.* 38, 40—48). Diese Base, $C_{12}H_{13}N$, nach der Methode von C. Beyer (*diese Berichte* XIX, Ref. 344) aus Paraldehyd, Aceton, Chlorwasserstoff und p-Toluidin dargestellt, bildet mit Wasser farblose Nadeln, die bei 63—64° schmelzen. An der Luft beständig, verlieren sie das Wasser im Exsiccator. Die wasserfreie Base siedet bei 277—278° und erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur zu grossen, tafelförmigen Krystallen. Dimethyl-p-Toluchinolin riecht eigenthümlich süsslich und hat brennenden, bitteren Geschmack; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Mit Säuren vereinigt es sich zu gut krystallisirenden, meist wasserhaltigen Salzen. Das Platinsalz, $(B.HCl)_2.PtCl_4 + 2aq$, ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether so gut wie nicht löslich. Das Wasser entweicht erst oberhalb 110°. Das Jodmethylat, $C_{12}H_{13}N.CH_3J + H_2O$, krystallisirt in Nadeln, Schmp. 225°. Dasselbe Dimethyltoluchinolin ist von Combes (*diese Berichte* XXI, Ref. 138) durch Behandlung des aus p-Toluidin und Acetylaceton entstandenen Toluidids mit Schwefelsäure dargestellt worden.

Schotten.

Zur Constitution des Natriumacetessigesters von A. Michaël (*Journ. f. pr. Chem.* 37, 473—530). Ueber den in der Ueberschrift bezeichneten Gegenstand ist bereits (*diese Berichte* XXI, Ref. 530) referirt worden. Die sehr beachtenswerthen Betrachtungen, welche der Verfasser daran anknüpft, lassen sich in einem kurzen Referat nicht wiedergeben.

Schotten.

Die optischen und chemischen Eigenschaften des Kautschuks von J. H. Gladstone und W. Hibbert (*Chem. Soc.* 1888, I, 679—688). Nach dem Refractions- und Dispersionsäquivalent muss angenommen werden, dass in dem Molekül $C_{10}H_{16}$ drei Paar doppelt gebundene Kohlenstoffatome enthalten sind. Hierfür spricht auch ein in Chloro-

formlösung dargestelltes Chlorid $C_{10}H_{14}Cl_8$ und auch das Bromid $C_{10}H_{15}Br_5$, wenn man annimmt, dass es aus einem zunächst gebildeten Bromid $C_{10}H_{16}Br_6$ durch Abspaltung von Bromwasserstoff entstanden ist. Das Molekül $C_{10}H_{16}$ mit drei doppelt gebundenen Kohlenstoffatompaaren kann keinen Benzolkern enthalten, sondern muss kettenförmig angeordnet sein; und in dieser Anordnung mögen die Verschiedenheiten im Verhalten des Kautschuks einerseits und mancher ätherischer Oele andererseits ihre Erklärung finden. Wenn Kautschuk im Vacuum über 200° erhitzt wird, so resultirt ein Gemisch von Isopren, Kautschen und Heveen. In ihnen ist das Mengenverhältniss von Kohlenstoff zu Wasserstoff nicht geändert, wohl aber nach den optischen Eigenschaften die Structur, so dass die vier Verbindungen durch folgende Formeln wiederzugeben sein mögen:

Kautschuk	$nC''_6C_4H_{16}$
Isopren	$C''_4C\ H_8$
Kautschen	$C''_4C_6H_{16}$
Heveen	$nC''_2C_3H_8$

Die Bestimmung der Dampfdichte nach der Raoult'schen Methode mit Mischungen mit Benzol ergab für Heveen die Formel $C_{20}H_{32}$; für Kautschuk aber ein mindestens fünfzig Mal grösseres Molekül. Die Brauchbarkeit dieses letzteren Resultates wird wohl mit Recht angezweifelt. (Vergl. auch *diese Berichte* XIX, Ref. 806.) Schotten.

Chemische Untersuchung der kleinen Schützenhofquelle zu Wiesbaden von R. Fresenius (*Journ. f. pr. Chem.* 37, 465—469) enthält eine Zusammenstellung der Resultate dieser Untersuchung und eine Vergleichung der Bestandtheile der drei neuerdings untersuchten Thermen Wiesbadens: der kleinen Schützenhofquelle, der Schützenhofquelle und des Kochbrunnens. Schotten.

Analytische Chemie.

Die Einwirkung fein vertheilter Metalle auf Eisenoxydsalze und eine rasche Methode der Titrirung der letzteren, von Douglas J. Carnegie (*Chem. Soc.* 1888, 468 bis 473). Zinkstaub reducirt neutrale Ferrisalze sofort zu Ferrosalzen, gleichzeitig wird das Eisen theils als Ferrohydrat, theils als Ferrihydrat gefällt. In sauren Lösungen verläuft die Reduction weniger schnell. Man bedecke den Boden eines trockenen, engen Bechergläses mit Zinkstaub, welcher durch feinen Musselin gesiebt ist.

Man giesse dann ein bekanntes Volum einer mit Ammon nahezu neutralisirten Ferrilösung hinzu und schüttele heftig mit dem Zinkstaube; dann giebt man eine abgemessene Menge verdünnter Schwefelsäure in das Glas und schüttelt wieder. Um von der reducirten Lösung einen Theil ohne Beimischung von ungelöstem Zink abzuheben, wird eine weitere Glasröhre, welche durch eine Scheibe Filtrirpapier und ein Stück Musselin mit Hülfe eines Gummiringes verschlossen ist, in das Becherglas getaucht und von der in die Röhre eindringenden klaren Lösung ein Theil mit der Pipette abgehoben, und mit Permanganat titrirt. — Die Reduction der Ferrisalze wird auch durch fein vertheiltes Aluminium, Kupfer, Silber und Quecksilber bewirkt, doch müssen auch diese vor dem Titriren aus der Lösung entfernt werden. Mitscherlich's Angabe (*Fresenius' Zeitschrift* 2, 72), dass metallisches Eisen auf der Oberfläche des Zink niedergeschlagen wird, fand Verfasser nicht bestätigt. Schertel.

Zur Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde neben Kalk und Phosphorsäure, von G. Kennepohl (*Chem. Ztg.* 1888, 923). Die Methode besteht darin, zunächst den Kalk durch Oxalsäure zu entfernen und dann Eisen und Aluminium als Eisen- und Thonerdephosphat zu bestimmen, und beruht darauf, dass aus einer freie Mineralsäuren nicht enthaltenden Lösung von Fe_2O_3, Al_2O_3, P_2O_5 etc. Oxalsäure allen Kalk als oxalsauren Kalk fällt, während in der überschüssigen Oxalsäure alles Eisen und Aluminium als oxalsaures Salz gelöst bleibt. Nähere Ausführung siehe das Original. Will.

Ein neues Verfahren zur Bestimmung von Nitriten, anwendbar auch bei Gegenwart von Nitraten und Chloriden von T. Cuthbert Day (*Chem. Soc.* 1888, 422—424). Die Bestimmung ist gegründet auf die Zersetzung der Nitrite beim Erhitzen mit Chlorammonium. Die Lösung der Nitrite wird in einer Flasche mit einem Ueberschusse von festem Chlorammonium gesättigt; darauf wird die Flasche mit einem doppelt durchbohrten Kork geschlossen, durch welchen eine enge bis zur Flüssigkeit hinab reichende Gaszuführungsführt. Durch die Erstere lässt man reine Kohlensäure eintreten, welche durch eine schwache Lösung von Natriumcarbonat gewaschen ist, bis zur völligen Verdrängung der atmosphärischen Luft, schliesst sodann den Zutritt der Kohlensäure ab, entfernt den Kohlensäure-Apparat und bringt die Mündung der Entwickelungsröhre unter die graduirte Messröhre, welche mit Quecksilber und etwas concentrirter Kalilauge gefüllt ist. Die Lösung in der Flasche wird bis zum Sieden erhitzt. Solange die Stickstoffentwickelung dauert, geht das Kochen ruhig von Statten, sobald die letzten Antheile ausgetrieben sind, tritt Stossen ein. Das Kochen wird fortgesetzt, bis alles Gas durch die

Dämpfe in die Messröhre übergeführt ist. Man öffnet nun den Quetschhahn der Gaszuführungsröhre und entfernt die Flasche. Zur Messung des Stickstoffs verfährt man wie bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas. Die Hälfte des beobachteten Gasvolums stammt aus dem Nitrit. Schertel.

Ein gasometrisches Verfahren zur Bestimmung von salpetriger Säure von Percy F. Frankland (*Chem. Soc.* 1888, 364—373). Das nachstehend beschriebene Verfahren ist zur Ermittelung solcher Mengen salpetriger Säure ausgearbeitet, welche zu gross sind, als dass sie auf colorimetrische Weise bestimmt werden könnten. Die Versuche sind mit einer Lösung von Natriumnitrit angestellt, welche in 10 ccm 0.0013615 g Stickstoff enthielt. 20 ccm derselben werden in einem kleinen Becherglase auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit einem grossen Ueberschuss (0.25 g) krystallisirten Harnstoffs versetzt. Darauf löst man in etwa 2 ccm kochenden Wassers, und bringt die Lösung sorgfältig in den Becher einer Röhre, wie sie zur Bestimmung der Salpetersäure nach dem Quecksilberverfahren Verwendung findet. Die vom Verfasser benützte Röhre ist 6" lang bei $^3/_4$" innerem Durchmesser; der Becher besitzt eine Tiefe von 1". Für grössere Mengen salpetriger Säure kann auch das gewöhnliche Nitrometer gebraucht werden. Die Röhre ist mit Quecksilber gefüllt und taucht in einen Quecksilbertrog. Man lässt die Lösung aus dem Becher in die Röhre herab, wäscht den Becher mehrmals mit geringen Mengen kochenden Wassers aus und giebt sodann wenige Cubikcentimeter verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) in den Becher. Sobald man dieselbe in die Röhre hat eintreten lassen, beginnt eine heftige Entwickelung von Kohlensäure und Stickstoff, welche etwa 5 Minuten anhält. Nach 15 Minuten lässt man durch den Becher eine concentrirte Lösung (1 : 3) reinen, nitritfreien Natrons zutreten und schüttelt heftig bis zur vollständigen Absorption der Kohlensäure. Dann verschliesst man das untere Ende der Röhre mit dem Daumen und bringt dieselbe in einen anderen Quecksilbertrog um Gas und Lösung in ein Messgefäss überzuführen. Aus dem Volumen wird unter Berücksichtigung von Temperatur und Druck das Gewicht in Stickstoff berechnet. Die Ergebnisse stimmten scharf überein mit den nach dem Permanganatverfahren und dem Quecksilberverfahren gewonnenen. — Als die Methode auf eine Nährflüssigkeit für Mikroorganismen angewendet wurde, welche Peptone und Invertzucker enthielt, wurde zu wenig Stickstoff erhalten. Diesem Verluste konnte durch Zusatz von 2 Tropfen concentrirter Kalilauge vor dem Abdampfen vorgebeugt werden. Ein gleicher Zusatz verhinderte auch die Zerstörung von Nitriten durch Ammoniaksalze während des Eindampfens, welche ohne Zusatz von Kalilauge so vollständig geschah, dass nicht die Spur von Stickstoff mehr erhalten

werden konnte. Die Harnstoffmethode ermöglicht auch in völlig zufriedenstellender Weise die Bestimmung von Salpetersäure und salpetriger Säure in derselben Mischung, selbst bei Gegenwart von Ammoniak. Man bestimmt in einer Portion den Nitratgehalt durch das Quecksilberverfahren, nachdem man behufs Zerstörung der salpetrigen Säure die Lösung mit einem Ueberschusse von Chlorammonium zur Trockne gedampft hat; in einer anderen Portion bestimmt man sodann das Nitrit durch die Harnstoffmethode, nachdem durch Eindampfen mit einem passenden Ueberschuss von Kalihydrat das Ammoniak ausgetrieben worden ist. Schertel.

Ueber den Einfluss von salpetriger Säure auf das specifische Gewicht der Salpetersäure, von R. Hirsch (*Chem. Ztg.* 1888, 911). Ein Gehalt an salpetriger Säure erhöht die Dichte derselben sehr wesentlich; es wird ein Gehalt von 1 pCt. HNO_2 bei starker Salpetersäure das spec. Gewicht etwa um 0.01 vermehren, was bei dem Verkauf der Salpetersäure nach dem spec. Gewicht sehr in Rechnung zu ziehen ist. Analoges haben schon C. Loring Jackson und J. F. Wing beobachtet. Will.

Ueber Differenzen, welche bei Gerbstoffbestimmungen entstehen können durch wechselnde Ausscheidungen schwer löslichen Gerbstoffs, sowie durch Gerbstoffabsorption des Filtrirpapiers, von v. Schroeder (*Dingl. prakt. Journ.* 269, 38).

Bestimmung des Morphingehalts im Opium von D. B. Dott (*Pharm. Journ. Trans.* 1888, 945, 82). Verfasser kritisirt die diesen Gegenstand betreffenden Arbeiten von Teschemacher und Smith, siehe *diese Berichte* XXI, 548. Will.

Bestimmung der Dichte von Paraffin von L. Weinstein (*Chem. Ztg.* 1888, 875 und 894). Kurze Erörterung der bei der Bestimmung der Dichte von Paraffin zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln und Beschreibung der vom Verfasser benutzten Apparate. Will.

Umänderung des Soxhlet-Sickel'schen Extractionsapparates zu einem continuirlich wirkenden von Br. Alexander (*Chem. Ztg.* 1888, 894).

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

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Messung der Aetherificationsgeschwindigkeit durch das elektrische Leitungsvermögen von Negreano (*Compt. rend.* **107**, 173). Verfasser entwickelt seine früher (*s. diese Berichte* XXI, Ref. 504, beschriebene Methode für den Fall, dass ungleiche Aequivalente von Säure und Alkohol auf einander einwirken. Horstmann.

Neutralisation der Malonsäure durch lösliche Basen, von Massol (*Compt. rend.* **107**, 257). Die Neutralisations- und Lösungswärme ergab sich für die Malonsäure nahe ebenso gross wie für die Oxalsäure und Bernsteinsäure. Die Malonsäure steht, der Homologie entsprechend, etwa in der Mitte zwischen den beiden anderen Säuren. Horstmann.

Bildungswärme der isomeren Basen Toluidin, Benzylamin und Monomethylanilin, von P. Petit (*Compt. rend.* **107**, 266). In der calorimetrischen Bombe ergaben sich folgende Verbrennungswärmen, bezogen auf ein Formelgewicht C_7H_9N bei constantem Volum:

Orthotoluidin	963.7 Cal.
Metatoluidin	964.6 »
Paratoluidin (fest)	957.9 »
Benzylamin	967.6 »
Monomethylanilin	973.1 »

Wenn man berücksichtigt, dass das Paratoluidin fest ist, so erscheint die Verbrennungswärme der vier zuerst genannten Isomeren nicht merklich verschieden. Nur die des Monomethylanilins ergab sich etwas grösser. Horstmann.

Ueber die Dichte des Chlors und über die Dampfdichte des Eisenchlorids, von C. Friedel und J. M. Crafts (*Compt. rend.* **107**, 301). Die Versuche sind nach der Dumas'schen Methode ausgeführt,

mit denselben Modificationen, welche die Verfasser bei der Untersuchung des Aluminiumchlorides benutzten (*diese Berichte* XXI, Ref. 563). Die Dampfdichte des Chlorids ergab sich in einer Stickstoffatmosphäre, in welcher der Partialdruck des Dampfes etwa 0.75 betrug, bei 433° im Mittel zweier Versuche gleich 10.86, während die Formel Fe_2Cl_6 11.25 erfordern würde. — Das Dampfgefäss konnte jederzeit aus dem Luftbad herausgehoben und der Zustand des Inhaltes ohne Verzug beobachtet werden. Auf diese Weise liess sich constatiren, dass bereits von 440° an das Eisenchlorid in freies Chlor und Chlorür zerlegt wird. Die Krystalle des letzteren sieht man an der Gefässwand festsitzen, da sie bei 440° nicht flüchtig sind. Sie verbinden sich weder bei der Abkühlung, noch bei längerer Berührung in gewöhnlicher Temperatur, wieder mit dem freien Chlor. — Durch die Dissociation des Chlorides in Chlorür und Chlor glauben die Verfasser die abnehmende Dichte bei höher steigenden Temperaturen erklären zu müssen, welche V. Meyer und Grünwald (*diese Berichte* XXI, 687) beobachtet haben. Die Annahme einer Spaltung von Fe_2Cl_6 in $2FeCl_3$ scheint ihnen nicht zulässig, wenn man berücksichtigt, dass jedenfalls ein Theil des Chlorides in Chlorür verwandelt ist. — Um die Dissociation zu vermeiden, wurden weitere Versuche in einer Chloratmosphäre angestellt, in welcher das Chlorid nur geringe Tension hatte. Diese Versuche ergaben bei Temperaturen zwischen 321 und 442° die Dichte annähernd constant und nahe gleich dem theoretischen Werthe 11.25 für Fe_2Cl_6 — Der Siedepunkt des Chlorids liegt beträchtlich tiefer, bei 280—285°. — Die Dichte des Chlors, die zur Berechnung nöthig war, wurde in einer besonderen Versuchsreihe neu bestimmt.

Horstmann.

Ueber die Dampfdichte des Galliumchlorids, von C. Friedle und J. M. Crafts (*Compt. rend.* 107, 306). Die Versuche sind gleichfalls nach der Dumas'schen Methode angestellt, unter näher beschriebenen Vorsichtsmaassregeln. Stellt man die erhaltenen Zahlen mit den Angaben von Lecoq de Boisbaudran zusammen, so findet man continuirlich abnehmende Dichten mit steigender Temperatur. Die Abnahme wird deutlich über 300°; die Dichte sinkt von 10.6 bei 307° auf 7.8 bei 440°. Bei 237—273° dagegen ergaben sich annähernd constante Werthe, die nahe mit der theoretischen Zahl 12.2 für Ga_2Cl_6 übereinstimmen. — Constante Werthe, welche der Formel $GaCl_3$ entsprechen, sind bisher nicht beobachtet.

Horstmann.

Ueber das elektrische Leitungsvermögen von Mischungen geschmolzener Salze; Kalium- und Natriumnitrat, von E. Bouty und L. Poincaré (*Compt. rend.* 107, 332). Das Leitungsvermögen

geschmolzener Mischungen von Kalium- und Natriumnitrat ist gleich dem arithmetischen Mittel der Leitungsfähigkeiten der einzelnen Salze.

Horstmann.

Ueber das Natriumglycolalkoholat, von de Forcrand (*Compt. rend.* 107, 343). Darstellung und thermische Untersuchung des Körpers.

Horstmann.

Ueber thermochemische Constanten, von U. S. Pickering (*Philos. Mag.* 26, 53). Verfasser bespricht die gemeinschaftlichen Constanten, welche Thomsen in seinen thermochemischen Daten aufzufinden bemüht war. Es wird gezeigt, dass die Constanz keinen tieferen Grund haben kann, sondern wahrscheinlich nur auf Zufall beruht.

Horstmann.

Erklärung der Wirkung eines Magnets auf die chemische Action von A. Rowland und L. Bell (*Silliman Journ.* XXXVI, 39). Die von I. Remsen und andern beobachteten Erscheinungen beruhen im wesentlichen auf der magnetischen Anziehung, die jeder Bewegung der Theilchen eines magnetischen Metalles, welche dieselben in dem magnetischen Felde von Stellen grösserer Intensität zu Stellen geringerer Intensität führen würde, widerstrebt. Diese Anziehung wirkt chemischen Kräften ebensowohl entgegen wie mechanischen. Wo daher in einem Eisenstab in einem Magnetfelde ein Maximum der magnetischen Kraft besteht, z. B. in einer Spitze, die einem Magnetpole zugekehrt ist, kann der Stab vollständig gegen den Angriff chemischer Agentien (gegen Säuren z. B.) geschützt erscheinen, während andere Stellen desselben Stabes angegriffen werden.

Horstmann.

Ueber den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, von F. Wald (*Zeitschr. für physikal. Chemie* 2, 521). Verfasser kommt auf die Schwierigkeiten zurück, welche ihm die Annahme vollkommen umkehrbarer Processe in der Thermodynamik zu bieten scheinen (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 534); er zeigt, wie diese Schwierigkeiten nach seiner Ansicht vermieden werden können. — Schliesslich wird bemerkt, dass der zweite Hauptsatz einer Erweiterung fähig sei, welche sich auf die Geschwindigkeit der Naturprocesse erstreckt.

Horstmann.

Bemerkung zu der Arbeit von J. W. Langley: Ueber eine wahrscheinliche Aeusserung chemischer Anziehung als mechanischer Zug, von S. Kalischer (*Zeitschr. für physikal. Chemie* 2, 531). Die von Langley beobachteten Erscheinungen (vergl. *diese Ber.* XXI, Ref. 166) sind im wesentlichen bereits von Faraday beschrieben worden.

Horstmann.

Ueber die Compression von feuchtem Pulver fester Körper und die Formbildung der Gesteine, von W. Spring (*Zeitschr. für physikal. Chemie* 2, 532). Weitere Versuche über das Zusammenschweissen pulverförmiger fester Körper zu compakten Massen durch starken Druck haben dem Verfasser ergeben, dass dem Pulver der Metalle durch geringe Beimischung von Feuchtigkeit die Fähigkeit des Zusammenschweissens verloren geht. Bei gewissen Salzen dagegen wird das Zusammenschweissen durch die Gegenwart von Feuchtigkeit ausserordentlich erleichtert, und zwar geschieht dies bei denjenigen Salzen, deren Löslichkeit durch Druck vergrössert wird. Die andern dagegen, deren Löslichkeit mit zunehmendem Druck kleiner wird, wie z. B. Chlorammonium, geben in feuchtem Zustande keine guten Resultate. Wurde Benzin oder Chlorkohlenstoff an Stelle von Wasser verwendet, so fand kein Festwerden der Massen mehr statt.

Horstmann.

Ueber die chemische Einwirkung der Körper im festen Zustande, von W. Spring (*Zeitschr. für physikal. Chemie* 2, 536). Es werden verschiedene Thatsachen angeführt, welche auf eine gegenseitige Durchdringung und chemische Einwirkung der Stoffe im festen Zustande hindeuten. Diese Erscheinung gedenkt der Verfasser eingehender zu untersuchen.

Horstmann.

Die Dissociation einiger Alaune und des essigsauren Natrons, von W. Müller-Erzbach (*Zeitschr. für physikal. Chemie* 2, 538). Untersuchungen nach der Verdunstungsmethode, deren Resultat im Originale nachgesehen werden möge.

Horstmann.

Ueber Apparate zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Elektrolyten, von W. Ostwald (*Zeitschr. für physikal. Chemie* 2, 561). Beschreibung der Apparate, welche der Verfasser bei seinen Untersuchungen am bequemsten und zweckmässigsten gefunden hat.

Horstmann.

Einige Bemerkungen über die Lösungs- und Verdünnungswärme von P. Duhem (*Zeitschr. für physikal. Chemie* 2, 568). Elegante thermodynamische Betrachtungen, welche jedoch vorläufig für den Chemiker kaum Interesse haben.

Horstmann.

Ueber beschleunigende und verzögernde Wirkungen bei chemischen Vorgängen, I. Abhandlung von W. Meyerhoffer (*Zeitschr. für physikal. Chemie* 2, 585). Die von Ostwald untersuchte Reaction zwischen Bromsäure und Jodwasserstoff (siehe *diese Berichte* XXI, Ref. 275) schien den allgemeinen Gesetzen der Massenwirkung nicht zu gehorchen, insofern die Geschwindigkeit derselben viel rascher abnimmt, als die Mengen der reagirenden Stoffe. Die

Verzögerung wird nach des Verfassers Ansicht durch das ausgeschiedene Jod bewirkt. Nimmt man an, dass die verzögernde Wirkung der vorhandenen Jodmenge proportional sei, so lassen sich die Beobachtungen befriedigend berechnen. — Die beschleunigende Wirkung, welche Eisensalze auf dieselbe Reaction ausüben, erklärt der Verfasser durch abwechselnde Oxydation und Reduction. Er konnte nachweisen, dass Eisenchlorid aus Jodwasserstoff freies Jod mit messbarer Geschwindigkeit abscheidet, während bekanntlich die Bromsäure das Oxydulsalz sehr rasch wieder oxydirt. Horstmann.

Ueber eine Methode zur Bestimmung der Dampfspannungen bei niederen Temperaturen, von James Walker (*Zeitschr. für physikal. Chemie* 2, 602). Nach einem Vorschlage Ostwald's wurde Luft in langsamem Strome durch die zu untersuchende Lösung geleitet, welche in zwei Liebig'schen Kugelapparaten sich befand, darnach durch einen gleichen Apparat mit destillirtem Wasser, und schliesslich durch eine mit concentrirter Schwefelsäure und Bimsteinstücken angefüllte U-Röhre. Ueber der Lösung sättigt sich die Luft soweit mit Wasserdampf, als der verminderten Dampfspannung entspricht. Ueber dem reinen Wasser kann sie alsdann noch eine weitere Dampfmenge aufnehmen, deren Gewicht im Verhältniss zur gesammten an die Schwefelsäure abgegebenen Wassermenge die Verminderung des Dampfdruckes über der Lösung angiebt. Die Controlversuche fielen befriedigend aus und der Verfasser glaubt, dass die Methode bei verdünnten Lösungen und niedrigen Temperaturen zur Zeit von keiner andern übertroffen wird. Horstmann.

Ueber den Molecularzustand des gelösten Jods, von Morris Loeb (*Zeitschr. für physikal. Chemie* 2, 606). Verfasser suchte die Verminderung des Dampfdruckes durch gelöste Stoffe nach einer Differentialmethode zu bestimmen, deren Genauigkeit bei leicht flüchtigen Lösungsmitteln, wie z. B. Schwefelkohlenstoff oder Aether, gross genug war, um die Anwendung des Raoult'schen Gesetzes und die Berechnung des Moleculargewichts der gelösten Stoffe zu gestatten. Probeversuche mit Naphtalin ergaben befriedigende Resultate. Specielle Anwendung fand die Methode auf die verschieden gefärbten Lösungen des Jods. Die Dampfspannung der violetten Lösung in Schwefelkohlenstoff ergab als Moleculargewicht des Jods im Mittel den Werth 303, welcher zwischen J_2 und J_3 liegt. Die rothbraune Lösung in Aether dagegen ergab die Zahl 507, welche ziemlich genau zu der Formel J_4 stimmt. Die öfter geäusserte Ansicht, dass die verschiedene Färbung der Jodlösungen auf einer veränderten Molecularconstitution des Jods beruhe, scheint durch diese Resultate bestätigt zu werden. Horstmann.

Zur Kinetik der in Lösung befindlichen Körper: Theorie der Diffusion, von W. Nernst (*Zeitschr. für physikal. Chemie* 2, 613). Die Bewegung gelöster Stoffe bei der Diffusion wird nach den Vorstellungen van 't Hoff's durch die Differenzen des osmotischen Drucks bewirkt, welche zwischen Schichten verschiedener Concentration bestehen. Der osmotische Druck der gelösten Substanz ist in jeder Schicht so gross wie in einem Gase mit gleicher Anzahl von Molekülen in der Volumeinheit und gleicher Temperatur. Während aber in einem Gase jede Druckdifferenz zwischen verschiedenen Schichten sogleich Schwingungen erzeugt, welche allmählich erlöschen, vollzieht sich der Ausgleich des osmotischen Drucks in einer Lösung aperiodisch mit grosser Langsamkeit, weil die Beweglichkeit der Moleküle durch ungeheure Reibungswiderstände behindert ist. Setzt man voraus, dass die Reibung bei hinlänglich verdünnten Lösungen von der Concentration unabhängig ist, so ergiebt sich für Nichtelektrolyte und für Stoffe, welche sich bei zunehmender Concentration nicht polymerisiren, unmittelbar das bekannte Fick'sche Elementargesetz der Hydrodiffusion, und es kann danach aus den gemessenen Diffusionscoëfficienten die Grösse jener Reibungswiderstände berechnet werden. Verfasser findet z. B., dass die Druckdifferenz, welche nöthig wäre, um den Molekülen des Rohrzuckers in einer Lösung eine Geschwindigkeit von 1 cm in der Secunde zu ertheilen, gleich 6.7×10^9 kg auf den Quadratcentimeter betragen müsste, und ähnliche Werthe in anderen Fällen.

Für elektrolysirbare Lösungen complicirt sich die Theorie dadurch, dass man sich nach Arrhenius die Moleküle der Elektrolyte in ihren Ionen gespalten denken muss, die sich unabhängig von einander bewegen können. Nun kennt man nach Kohlrausch die Geschwindigkeiten, mit welchen sich die getrennten Ionen bei der Elektrolyse unter dem Einfluss gegebener elektrischer Kräfte durch die Flüssigkeit bewegen, und man findet, dass auch in diesem Fall ungeheure Reibungswiderstände von derselben Grössenordnung wie bei der Diffusion, der Bewegung sich entgegenstellen. Daher darf man annehmen, dass die Bewegungshindernisse in beiden Fällen dieselben sind, und dass den Ionen durch osmotische Druckkräfte dieselben Geschwindigkeiten mitgetheilt werden wie durch elektrische Kräfte von gleicher Grösse. Der osmotische Druck wirkt nun bei der Diffusion auf beide Ionen in gleicher Richtung und mit gleicher Stärke. Die Erscheinungen der Elektrolyse aber (speciell die Wanderung der Ionen) lehren, dass sich die verschiedenartigen Ionen unter dem Einfluss gleichgrosser Kräfte mit ungleicher Geschwindigkeit bewegen, weil sie ungleiche Reibung erfahren. Es müsste daher bei der Diffusion ein Ion dem andern vorauseilen, wenn nicht dadurch sogleich starke elektrische Kräfte hervorgerufen würden, welche der Trennung der Ionen entgegenwirken, weil diese ja mit starken entgegengesetzt elektrischen

Ladungen behaftet sind. Die beiden Ionen bewegen sich demnach gleich schnell mit einer mittleren Geschwindigkeit, die sich nach den entwickelten Vorstellungen berechnen lässt. Man gelangt wiederum zu dem Fick'schen Elementargesetze, wenn man sich auf den Fall beschränkt, dass die Dissociation der elektrolytischen Moleküle vollständig ist. Der Diffusionscoëfficient steht alsdann in einfacher Beziehung zu der Geschwindigkeit der Jonen bei der Elektrolyse (d. h. zu der Leitungsfähigkeit und der Ueberführungszahl von Hittorf). Eine derartige Beziehung ist schon öfter vermuthet, aber bisher nicht in fester Form aufgestellt worden. Die Formel, welche sich aus der Theorie des Verfassers ergiebt, wird durch die Erfahrung vortrefflich bestätigt, und es bewähren sich somit von Neuem glänzend die zu Grunde gelegten Vorstellungen über die Natur der Lösung.

Bei der Diffusion von Salzgemischen werden selbstverständlich die Beziehungen verwickelter, und es ist daher nicht zu verwundern, dass Marignac keine einfachen Gesetze auffinden konnte. Eine Regelmässigkeit jedoch, welche Marignac auffiel, kann leicht aus der Theorie abgeleitet werden: Der Unterschied der Diffusionsgeschwindigkeiten zweier Salze muss bei gemischter Diffusion immer grösser erscheinen, als wenn jedes Salz für sich diffundirt. — Einzelheiten der interessanten Arbeit und Pläne zu weiteren Untersuchungen auf demselben Gebiete mögen im Originale nachgesehen werden. Horstmann.

Ueber die Methode der Moleculargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung, von E. Beckmann (*Zeitschr. für physikal. Chemie* 2, 639). Genaue Beschreibung der Methode, wie sie der Verfasser ausgearbeitet hat (vergl. *diese Berichte* XXI, 766 und 1163).

Ueber die Verbrennungswärmen einiger organischer Substanzen, von Iw. Ossipow (*Zeitschr. physikal. Chem.* 2, 646). Vermittelst der calorimetrischen Bombe wurden folgende Verbrennungswärmen erhalten, bezogen auf je ein Formelgewicht bei constantem Volum:

Stilben, $C_{14}H_{12}$; Schmp. 124—125°	1771.7	Cal.
Nononaphten, C_9H_{18}; Sdp. 135—136°	1380.7	»
Isononaphten, C_9H_{18}; Sdp. 150—151°	1381.7	»
Sorbinsäure, $C_6H_8O_2$	728.9	»
Terebinsäure, $C_6H_{10}O_4$	789.2	»
Zimmtsäure, $C_9H_8O_2$	1028.4	»
Atropasäure, $C_9H_8O_2$	1042.6	»

Die beiden Isomeren C_9H_{18} sind von Markownikow aus der russischen Naphta gewonnen. Die Resultate für die untersuchten Säuren sind als vorläufige zu betrachten. Horstmann.

Die Lösungswärme des wasserfreien Lithiumjodids, von A. Bodisko (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1888 (1), 501—508). Die Lösungswärme des wasserfreien Lithiumjodids in Wasser erwies sich bei der Bestimmung = 14.886 kleinen Calorien. Da nun nach Thomsen die Wärmetönung bei der Bildung von Li + J + aq = 76.100 Cal. ist, so ergiebt sich für die Bildungswärme des wasserfreien Jodlithiums aus den Elementen die Zahl 61.214, die um 8.786 Cal. geringer ist, als die Oxydationswärme des Lithiumoxydes. Bei den anderen alkalischen Metallen ist es umgekehrt. Das wasserfreie Lithiumjodid war aus dem käuflichen, wasserhaltigen, durch Glühen des Salzes in einem Wasserstoffstrome dargestellt worden. Jawein.

Ueber die Sulfine und über die Verschiedenheit der Valenzen des Schwefels, von R. Nasini und A. Scala (*Gazz. chim.* XVIII, 1888, S. 62—72 und *Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1888, I. Sem., S. 232—240). Mit der Frage der Tetravalenz des Schwefels und ob die vier Valenzen desselben gleich sind oder nicht, haben sich die Verfasser schon seit längerer Zeit beschäftigt und der Lösung in ähnlicher Weise näher zu kommen gesucht wie Klinger und Maassen. (Siehe *diese Berichte* XXI, Referat, 94). Nach Krüger (*Journal f. prakt. Chem.* [2] 14, 193) ist das aus Diäthylsulfid und Jodmethyl entstehende Sulfinjodid $(C_2H_5)_2CH_3 . SJ$ nicht identisch mit dem aus Aethylmethylsulfid und Jodäthyl entstehenden, sondern nur isomer; daraus wäre der Schluss zu ziehen, dass die vier Valenzen des Schwefels nicht gleich seien. Klinger und Maassen finden dagegen die volle Identität dieser Verbindungen. Die Verfasser haben die Versuche der letzteren wiederholt und kommen zu ganz entgegengesetzten Resultaten; sie haben festgestellt, dass zwei Platindoppelsalze existiren, das eine monometrisch vom Diäthylmethylsulfin sich ableitend, Schmp. 205°, $2(C_2H_5)_2CH_3ClS . PtCl_4$ und das andere monoklin vom Aethylmethyläthylsulfin sich ableitend, Schmp. 211° bis 212°, $2C_2H_5 . CH_3 . C_2H_5 . ClS . PtCl_4$. Eine Umwandlung der monoklinen in die monometrische Verbindung ist niemals beobachtet worden. Auf den Unterschied in den Schmelzpunkten legen die Verfasser einen geringeren Werth, als auf die von G. la Valle ausgeführten krystallographischen Bestimmungen, die im Gegensatz zu den von Laird ausgeführten stehen, auf denen Klinger und Maassen fussen. Da die Chloroplatinate demnach verschieden sind, so müssen auch die beiden Sulfine isomer und nicht identisch sein. Die von Krüger angegebene Isomerie existirt also in der That und die von Klinger und Maassen gezogenen Schlussfolgerungen lassen sich nicht aufrecht erhalten. Dennstedt.

Einige neue fluorhaltige Verbindungen des Vanadiums von A. Piccini und G. Giorgio (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1888, I. Sem., S. 590—597). Das einzige mit Genauigkeit bekannte, dem

Vanadinbioxyd entsprechende Fluoroxysalz des Vanadiums ist das von Baker beschriebene Hypofluoroxyammoniumvanadat $2\,NH_4Fl\,.\,VOFl_2 + 2\,H_2O$. Wird metavanadinsaures Ammonium in wässriger Fluorwasserstoffsäure gelöst, in der Wärme mit schwefliger Säure behandelt, mit Ammoniak neutralisirt und Fluorammonium hinzugefügt, so fällt ein blaues krystallinisches Pulver, das abfiltrirt, mit sehr wenig Wasser gewaschen, stark zwischen Papier gepresst und von Neuem gelöst wird. Aus der Lösung scheiden sich zunächst monokline Prismen von der Zusammensetzung des oben angeführten Baker'schen Salzes aus, dann bilden sich kleine, glänzende blaue monometrische Octaëder, in Wasser leicht löslich; aus der Lösung wird durch Fluorammonium das ursprüngliche Salz wieder gefällt. Die Verfasser nennen die neue Verbindung octaëdrisches Hypofluoroxyammoniumvanadat, es hat die Zusammensetzung $VOFl_2\,.\,3\,NH_4Fl$ und zeigt das allgemeine Verhalten der der Form VX_4 angehörigen Verbindungen. Bei dem Versuch durch Behandeln mit concentrirter Fluorwasserstoffsäure den Sauerstoff durch Fluor zu ersetzen, wurde das Baker'sche Salz gewonnen. — Das octaëdrische Salz kann auch erhalten werden, wenn man das mit Fluorwasserstoffsäure angesäuerte und mit Fluorammonium versetzte Ammoniummetavanadat mit dem negativen Pol einer elektrischen Batterie reducirt. Man kann auch nach der Methode von Guyard die fluorwasserstoffsaure Lösung vermittelst Alkohol reduciren und dann Fluorammonium hinzufügen. Wenn letzteres nicht in grossem Ueberschuss vorhanden ist, so bilden sich beim freiwilligen Verdunsten zuerst wohl ausgebildete blaue Krystalle von Hypofluoroxyammoniumvanadat, dann scheiden sich Krystalle, die zwischen blau und grün variiren und endlich octaëdrische Krystalle von schöner chromgelber Farbe aus, sie haben die Zusammensetzung $VO_2Fl\,.\,3\,NH_4Fl$ und sind durch die Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs entstanden $2\,VOFl_2 + H_2O + O = 2\,VO_2Fl + 2\,HFl$. Die Substanz kann auch direct aus Vanadinsäure erhalten werden, wenn man diese in einem Ueberschuss von Fluorwasserstoffsäure löst und die noch warme Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt. Bei überschüssigem Ammoniak erhält man einen weissen Niederschlag von metavanadinsaurem Ammonium. — Das octaëdrische normale Fluoroxyvanadat $VO_2Fl\,.\,3\,NH_4Fl$ zeigt in seiner Krystallform engen Zusammenhang mit dem octaëdrischen Hypofluoroxyammoniumvanadat. Beide Salze sind monometrisch, das letztere zeigt fast nur das Octaëder, das andere auch die Würfelfläche, beide bieten optische Anomalie, wie der Alaun, indem sie zwischen den gekreuzten Nicols hell bleiben. In beiden Salzen ist die gleiche Anzahl von Atomen enthalten und sie bieten den zweiten Fall von Isomorphismus zwischen Verbindungen verschiedener Reihen desselben Elementes dar. Der erste derartige Fall zwischen Hypofluoroxyammoniummolybdat und Fluoroxyammo-

niummolybdat wurde von Mauro beobachtet. — Vergleicht man das octaëdrische Fluoroxyammoniumvanadat mit dem Fluoroxyniobat ($NbOFl_3 . 3 NH_4Fl$) und Fluoroxytantalat ($TaOFl_3 . 3 NH_4Fl$), so bemerkt man, während man eine Analogie für die Zahl der Fluorammoniummoleküle beobachtet, einen Unterschied in der Zusammensetzung der Fluoranhydride selbst, welche zwar in derselben Grenzform RX_5 sich haltend, eine verschiedene Anzahl von Atomen enthalten. Diese Verschiedenheit in der Zusammensetzung kann mit der wachsenden Leichtigkeit, mit welcher das Fluor in den Fluoranhydriden der höheren Homologen des Vanadiums sich anzuhäufen sucht, in Beziehung gebracht werden. Die gewöhnlichen Kalium- und Ammoniumfluoroxyniobate sind $NbOFl_3 . 2 KFl$, $NbOFl_3 . 2 NH_4Fl$, während das Tantal ($Nb = 94$, $Ta = 182$) entsprechend die Fluortantalate $TaFl_5 . 2 KFl$, $TaFl_5 . 2 NH_4Fl$ giebt. Und wie das Niob, wenn auch schwieriger als Tantal, einige Fluorsalze (mit dem Fluoranhydrid $NbFl_5$) giebt, so wird auch das Vanadium unter bestimmten Bedingungen fluorreichere Fluoroxysalze geben können. Uebrigens konnte beim Vanadium in dem, was zur Verknüpfung der beiden Untergruppen der Gruppe V dient, nicht einmal für die Fluorverbindungen eine vollkommene Analogie mit dem Niob und Tantal vorausgesehen werden. — Das octaëdrische Fluoroxyammonium- und Hypofluoroxyammoniumvanadat können, da sie eine andere Anzahl von Atomen enthalten, weniger mit der isomorphen Reihe $NbOFl_3 . 3 NH_4Fl$, $TaOFl_3 . 3 NH_4Fl$, $ZrFl_4 . 3 NH_4Fl$, $TiO_2Fl_2 . 3 NH_4Fl$, sondern vielmehr mit einigen Fluorsalzen der Form RX_3 z. B. $FeFl_3 . 3 NH_4Fl$ und $CrFl_3 . 3 NH_4Fl$ in Verbindung gebracht werden, die ebenfalls regulär krystallisiren und eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten. Will man auch die regulären Formen nicht als den eigentlichen Isomorphismus begründend ansehn, so kann doch die Identität der Krystallformen dieser Verbindungen nicht als zufällig gelten. Vollkommener Isomorphismus herrscht jedenfalls zwischen dem Hypofluoroxyammoniumvanadat und dem Fluoroxyammoniumvanadat, da sie zusammen krystallisiren. Bei dem Versuch ein Hypofluoroxyammoniumvanadat, das nur ein Molekül Fluorammonium enthält, durch Reduction einer fluorwasserstoffsauren Lösung des Ammoniummetavanadats mit Hülfe des Stromes darzustellen, wurden krystallinische Krusten erhalten, bei deren Analyse noch nicht zufriedenstellende Zahlen gewonnen werden konnten. Wird die mit SO_2 reducirte Lösung des Ammoniummetavanadats mit Fluorkalium behandelt, so erhält man beim Eindampfen himmelblaue Krystallkrusten der Zusammensetzung $VOFl_2 . 2 KFl$. Wird Vanadinsäureanhydrid in Fluorwasserstoffsäure gelöst, die für $VOFl_2 . 2 KFl$ nöthige Menge Fluorkalium hinzugefügt und mit dem Strom reducirt, so erhält man beim Eindampfen der blaugrünen Lösung Krystalle, deren Analyse noch nicht beendet ist. Donnstedt.

Beitrag zum Studium des basischen Kupferchromates von L. Balbiano (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndot.* 1888, I. Sem., S. 597 bis 600). Kupfersulfatlösungen werden in analoger Weise wie durch neutrales Kaliumchromat (s. *diese Berichte* II, 478 und XIII, 1469) auch durch Ammoniumchromat gefällt. Der Niederschlag, welchen man erhält, wenn man die molecularen Lösungen von Kupfersulfat und neutralem Ammoniumchromat mischt, hat die Zusammensetzung $Cu_3CrO_6, 2$ aq. Bei dieser Reaction wird aber nicht das ganze Kupfer ausgefällt, selbst wenn man einen Ueberschuss von Ammoniumchromat hinzufügt, erst auf Zusatz einer gewissen Menge Ammoniak wird das ganze Kupfer als basisches Kupferchromat niedergeschlagen. Durch quantitativ ausgeführte Versuche stellt Verfasser fest, dass die Reaction in folgender Weise verläuft:

1. Phase: $5(CuOSO_3 . 5H_2O) + 5(NH_4)_2OCrO_3 = 3H_2O + (CuO)_3Cr_3 . 2H_2O + 2CuOCr_2O_6 + 5(NH_4)_2OSO_3$.

2. Phase: $3CuOCr_2O_6 + 10NH_3 + 7H_2O = (CuO)_3CrO_3 . 2H_2O + 5(NH_4)_2OCrO_3$.

Hinzufügen von Ammoniak kann vollständig das Kupfer als basisches Chromat ausfällen, die Reaction verläuft in diesem Fall folgendermaassen: $3(CuOSO_3, 5H_2O) + (NH_4)_2OCrO_3 + 4NH_3 = (CuO)_3CrO_3 . 2H_2O + 3(NH_4)_2OSO_3 + H_2O$. Dass in der ersten Phase der Reaction in der That Kupferbichromat gebildet wird, wird ferner dadurch bewiesen, dass man bei der Behandlung von basischem Kupferchromat mit Chromsäure nur dann vollkommene Lösung erreicht, wenn die Gewichte der beiden Verbindungen in folgendem Verhältniss vorhanden sind: $(CuO)_3CrO_3 . 2H_2O + 5CrO_3 = CuOCr_2O_6$. In dieser Lösung existirt keine freie Chromsäure, beim Eindampfen auf dem Wasserbade oder im Vacuum über Schwefelsäure tritt aber Zersetzung ein in Uebereinstimmung mit der Beobachtung von Freise (*Gmelin-Kraut* III, 698) und im Widerspruch mit derjenigen von Dröge (*Jahrber.* 1857, 248), der krystallisirtes Kupferchromat erhalten haben will, das beim Kochen mit Wasser basisches Chromat bildet. Beim Zusatz von Alkohol zur wässrigen Lösung von Kupferbichromat fällt allmählich ein grüngelbbraunes Pulver, das grösstentheils aus Chromoxyd besteht, während das Kupfer als Acetat in Lösung bleibt; als einfachste Erklärung ist anzunehmen, dass sich von Neuem basisches Chromat bildet und die in Freiheit gesetzte Chromsäure den Alkohol zu Essigsäure oxydirt. Dennstedt.

Neue Halogenverbindungen des Bleies von R. E. Grissom und B. Thorp (*Americ. Chem. Journ.* 10, 229—232). Chlorosulfocyanid des Bleies wurde von R. G. Grissom durch Einwirkung von Rhodankalium auf Chlorblei erhalten. Das Salz $Pb_2Cl_2(CNS)_2$ krystallisirt aus Wasser. Auf gleiche Weise wird

die entsprechende Bromverbindung gewonnen. Das Jodosulfocyanid erhielt B. Thorp in glänzenden weissen Krystallen, als er Bleijodid in einer concentrirten Lösung von Rhodankalium auflöste. — Ein Chlorocyanid des Bleies $2\,Pb(CN)_2 . PbCl_2$ bildet sich, wenn man krystallisirtes Jodblei mit Cyankaliumlösung bedeckt. Das unlösliche Doppelsalz wird beim Stehen rasch braun unter Verlust von Cyanwasserstoff. — Jodbromblei (Thorp) krystallisirt aus einer Lösung von Jodblei in Bromwasserstoff in tiefgelben Krystallen. Aus einer Lösung, welche die Bleisalze von Jod, Brom und Chlor enthält, scheidet sich zuerst Jodblei aus; die späteren Krystallisationen liefern seidenglänzende gelbweisse Nadeln, welche alle drei Halogene enthalten. Schertel.

Bemerkung über das Verfahren, Hydrate von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten, von E. J. Maumené und C. Limb (*Bull. soc. chim.* 48, 777). Um das Hydrat der Oxalsäure $C_2H_2O_4, 2\,H_2O$ zu erhalten, bringen die Verfasser die lufttrocknen Krystalle unter eine Glocke neben entwässerte Oxalsäure. Schertel.

Ueber krystallisirte Seleniate von L. Michel (*Bull. soc. chim.* 49, 29—30). Selensaures Natron wurde mit Chlorbaryum und einer kleinen Menge Chlornatrium bei lebhafter Rothglut geschmolzen und nach 2 Stunden langsam erkalten gelassen. Man erhielt etwa 4 mm lange, stark lichtbrechende Krystalle. Dieselben sind unlöslich in kalter concentrirter Salpetersäure; concentrirte Salzsäure löst langsam mit Chlorentwicklung. Verfasser beschreibt die Resultate der Krystallmessung und das optische Verhalten der Krystalle. Schertel.

Zersetzung des Cyankaliums, von J. H. Manning (*Americ. Chem. Journ.* 10, 235). Verf. zeigt, dass die von v. d. Pfordten (*diese Berichte* XVIII, 1875) als »Condensation der Blausäure« beschriebenen Erscheinungen, deren Veranlassung derselbe in der lange fortgesetzten Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure vermuthet, auch bei Ausschluss der Kohlensäure eintreten. Schertel.

Einwirkung von Schwefelsäure auf die schwefelsauren Salze des Eisens und Aluminiums, von F. Jeremin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1888 [1], 468—477). Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass in einen Scheidetrichter, in dessen Hahn ein Filter aus Glaswolle angebracht war, eine bestimmte Menge der Eisenoxydulsulfatlösung und aus einer Bürette concentrirte Schwefelsäure (spec. Gew. 1.83) gegossen wurden. Am folgenden Tage wurde von dem entstandenen Niederschlage die Flüssigkeit abgesogen, indem gleichzeitig durch den Scheidetrichter ein trockner Luftstrom gezogen wurde. Im Filtrate wurde nun mittelst Titrirens das Eisen bestimmt, woraus dann die Menge des erhaltenen Nieder-

schlages berechnet werden konnte. Wie aus den gegebenen Tabellen zu ersehen, war die Menge des Niederschlages am grössten, wenn gleiche Mengen der Eisensulfatlösung und der Schwefelsäure zusammengebracht worden waren. Immer geringer aber wurde die Menge des Niederschlages, je grösser sowohl die Zu-, als auch die Abnahme der zugegossenen Schwefelsäure wurde. Es fällten z. B. 5 ccm Schwefelsäure (spec. Gew. 1.83) aus 5 ccm einer gesättigten Eisensulfatlösung (21 g $FeSO_4 . 7H_2O$ in 50 ccm Wasser) 1.1791 g $FeSO_4$, was 99.18 pCt. des in Lösung gewesenen Eisensulfats ausmacht. Dagegen betrug die Menge des Niederschlages 82.16 pCt., wenn 2.5 ccm und 94.09 pCt., wenn 25 ccm Schwefelsäure zugesetzt worden waren. Was die Concentration der Lösung anbetrifft, so ergab sich, dass durch ein und dieselbe Menge Schwefelsäure desto mehr Eisensulfat gefällt wird, je concentrirter die angewandte Lösung desselben ist. Die Zusammensetzung des Niederschlages entsprach der Formel $FeSO_4 . H_2O$, d. h. des sich als weisses Pulver auch durch Alkohol leicht absetzenden Salzes, wenn auf 5 ccm der Eisensulfatlösung 5, 10 oder 15 ccm der Schwefelsäure angewandt wurden. Wenn aber aber 20 ccm und mehr Schwefelsäure und namentlich schnell zugegossen wurden, so erhielt man einen flockigen Niederschlag mit grünlichem Schimmer und glänzenden Kryställchen, dem Jeremin die Formel $FeSO_4 . 5H_2SO_4 . 5H_2O$ zuschreibt. Dieser Niederschlag zeichnete sich durch besondere Unbeständigkeit aus. Ganz entgegengesetzt wirkt Schwefelsäure auf Aluminiumsulfatlösungen. Minimale Mengen von Schwefelsäure, die Eisensulfatlösungen unverändert lassen, geben in einer Lösung von Aluminiumsulfat schon einen reichlichen Niederschlag, aber diese leichte Fällbarkeit geht nur bis zu dem Moment, wenn auf 5 ccm der Salzlösung 1.5 ccm Schwefelsäure kommen. Bei noch grösseren Mengen von Schwefelsäure wird immer weniger Aluminiumsulfat gefällt. Bei 20 ccm Säure auf 5 ccm einer gesättigten Aluminiumsulfatlösung war kaum eine Trübung wahrzunehmen. Aus je 5 ccm der Lösung und der Säure wurde ein Niederschlag von der Zusammensetzung $Al_2(SO_4)_3 . 2H_2SO_4 . 10H_2O$ erhalten, und bei 0.3 ccm Säure auf 5 ccm der Lösung war der Niederschlag $Al_2(SO_4)_3 . 22H_2O$. Dieses verschiedene Verhalten der Eisen- und Aluminiumsulfatlösungen zu concentrirter Schwefelsäure würde ein einfaches und bequemes Verfahren zur Trennung dieser beiden Salze ergeben, wenn das Aluminiumsulfat beim Ausfallen nicht die Eigenschaft besässe, regelmässig auch etwas Eisen mit in den Niederschlag zu reissen. Jawein.

Ueber die Zusammensetzung des kubischen Alauns, von F. Klepatschewsky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1888 [2], 116). Dem kubischen Alaun wird gewöhnlich dieselbe Zusammensetzung zugeschrieben, wie dem octaëdrischen. Im Handbuch der

chemischen Technologie von Wagner-Fischer, 12. Aufl., S. 365 heisst es aber, dass dem neutralen oder kubischen Alaun die Formel $K_2SO_4 . Al_2S_2O_9$ zukommt. Verfasser stellte sich daher nach der Methode von Polis (*diese Berichte* XIII, 360) diesen Alaun dar und bestimmte in den erhaltenen kubischen Krystallen die Schwefelsäure und Thonerde. Die gewonnenen Resultate stimmten mit der gewöhnlichen Formel $K_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 . 24$ aq. überein. Dieser Zusammensetzung entsprechen auch die im »Wagner-Fischer« angeführten Analysen von Blesser und Schmidt. Die Darstellung des kubischen Alaun nach der Methode von Sieffert, die in der Krystallisation der mit $^1/_{12}$ Th. Kalk gekochten Alaunlösung besteht, ist Klepatschewsky nicht gelungen. Jawein.

Zur Kenntniss der unterschwefelsauren Salze von K. Klüss (*Ann.* 246, 179—220 und 284—306). Verfasser hat durch vorliegende Arbeit einige Lücken in der Reihe der Hyposulfate ausgefüllt und gleichzeitig einige ältere Angaben berichtigt resp. revidirt. Die Angabe der Lehrbücher, dass die Hyposulfate sowohl trocken als in Lösung sehr beständig seien, gilt im vollsten Maasse nur für die Alkali- und Erdalkaliverbindungen, während die meisten Metallsalze in verdünnten Lösungen beim Kochen, in stark concentrirten bei weit niedriger Temperatur (bisweilen schon 50°) Schwefligsäure entwickeln. Einige Salze sind in fester Form gar nicht darstellbar, andere in diesem Zustande sehr unbeständig. Bleihyposulfat überzieht sich an der Luft mit Bleisulfat. — Ob die Formel der Säure HSO_3 oder $H_2S_2O_6$ ist, bleibt noch unentschieden. — Die vom Verfasser untersuchten Salze sind folgende: $Bi_2O_3 . S_2O_5 + 5 H_2O$ schiesst in glänzenden, monosymmetrischen Krystallen aus der Lösung des Oxydes in wässriger Unterschwefelsäure an, verliert über Chlorcalcium $4 H_2O$ und geht dabei in ein Pulver über; durch Eingiessen obiger Lösung in viel Wasser von 60° fällt ein weisses Pulver von $4 Bi_2O_3 . 3 S_2O_5 + 5 H_2O$. — Eine durch Digestion von Zinnoxydulhydrat mit Unterschwefelsäure entstehende Lösung enthält SnO und S_2O_5 im Molekülverhältniss 1:1 und liefert beim Eingiessen in Wasser ein zartes Pulver von $8 SnO . S_2O_5 + 9 H_2O$. — Das Thoriumsalz, $[Th (S_2O_6)_2 + 4 aq]$? ist krystallinisch höchst unbeständig. $Cr_2(S_2O_6)_3 + 18$ aq bildet violette Octaëder $3 Cr_2O_3 . 4 S_2O_5 + 24$ aq und trocknet zu grünen Massen von körnigem Bruch ein. — Aus Urantetrachlorid und Natriumhyposulfat scheiden sich graue bis graugrüne Niederschläge aus, deren Zusammensetzung mit den Versuchsbedingungen variirt; so wurden erhalten $7 UO_2 . S_2O_5 + 8$ aq, $6 UO_2 . S_2O_5 + 10$ aq, $8 UO_2 . S_2O_5 + 21$ aq. — Das Ammoniumsalz: $(NH_4)_2S_2O_6 + ^1/_2 H_2O$, krystallisirt in monosymmetrischen Nadeln und löst sich in 0.56 Th. Wasser von 19°. — Beryllsalz: $5 BeO . 2 S_2O_5 + 14$ aq ein zähes

Gummi. — Eisenoxydulsalz: $FeS_2O_6 + 7$ aq verliert über Chlorcalcium nach Topsoë 1, nach dem Verfasser 3 Mol. H_2O, löst sich in 0.59 Th. Wasser bei 18.5° und geht schon unter 200° in $FeSO_4$ über. — Eisenoxydsalze: das neutrale Salz ist in fester Form nicht beständig; basische Salze: $8\,Fe_2O_3 . S_2O_5 + 14\,H_2O$ bildet eine braune Masse von muscheligem Bruche, $Fe_2O_3 . 2\,S_2O_5$ ist in der weinrothen Lösung enthalten, welche auf Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd zu einer Lösung von Eisenoxydulhyposulfat entsteht; diese weinrothe Lösung giebt auf Zusatz von starrem Alkohol eine hellbraune Fällung von $3\,Fe_2O_3 . S_2O_5 + 8\,H_2O$. — Das Cobaltsalz: $CoS_2O_6 + 8\,H_2O$ verliert über Schwefelsäure nach Topsoë 2, nach dem Verfasser 4 Mol. H_2O, löst sich in 0.49 Th. Wasser von 19° und krystallisirt aus Alkohol mit nur $6\,H_2O$. — Kupfersalze: $CuS_2O_6 + 5$ aq (Topsoë, Rammelsberg) krystallisirt in der Kälte oder bei gelinder Wärme aus und löst sich in 0.64 Th. Wasser von 18.5°; bei 35 bis 40° krystallisirt ein Salz mit $4\,H_2O$. $4\,CuO . S_2O_5 + 4\,H_2O$, ein hellgrünes Pulver, entsteht durch Digestion von Kupferoxydhydrat mit Kupferhyposulfatlösung; $4\,CuO . S_2O_5 + 3\,H_2O$ fällt als blauer Niederschlag, wenn man Kupferacetat und Natriumhyposulfat in stark verdünnter Lösung langsam auf 70° erhitzt. — Quecksilbersalze: $5\,HgO . 2\,S_2O_5$ (Rammelsberg) zerfällt beim Erhitzen nach der Gleichung $2(5\,HgO . 2\,S_2O_5) = 5\,HgSO_4 + 2\,Hg_2SO_4 + Hg + SO_2$. (bei langsamem Erhitzen und Luftzutritt vielleicht: $2(5\,HgO . 2\,S_2O_5) = 4\,HgSO_4 + 3\,Hg_2SO_4 + SO_2$); das neutrale Salz, $HgS_2O_6 + 4$ aq, farblose Prismen, zerfällt sehr bald unter Abscheidung von Schwefligsäure und Quecksilbersulfat. — Aluminiumsalz: $Al_2O_3 . 3\,S_2O_5 + 18\,H_2O$ wird in durchsichtigen zerfliesslichen Tafeln erhalten, welche bei ca. 60° unter partiellem Zerfall schmelzen und über Schwefelsäure 6 Mol. H_2O verlieren. — Die zweite Abhandlung desselben Verfassers (*Ann.* **246**, 284—306) behandelt die Isomorphieverhältnisse bei den unterschwefelsauren Salzen. In erster Linie existiren 4 isomorphe Gruppen:

I. $\overset{I}{R_2}S_2O_6$ hexagonal-tetart. K, Rb, (Tl);

II. $\overset{I}{R_2}S_2O_6 + 2$ aq rhombisch Na, Li, Ag;

III. $\overset{II}{R}S_2O_6 + 4$ aq hexag.-tetart. Pb, Sr, Ca;

IV. $\overset{II}{R}S_2O_6 + 6$ aq asymmetrisch Mg, Zn, Cd, Ni, Mn.

Ad I: K[1]) bildet mit Th. hexagonale Mischkrystalle (Fock). Ad II: Na krystallisirt mit Li in den verschiedensten Verhältnissen zusammen

[1]) Der Kürze wegen wird im Folgenden mit dem Symbol des Metalles (z. B. K), das Hyposulfat desselben (z. B. $K_2S_2O_6$) bezeichnet.

und Li + Ag geben rhombische Mischkrystalle, welche isomorph mit Ag sind; Ba, welches selber dem monosymmetrischen System angehört, giebt mit Na rhombische Krystalle (isomorph mit Na), und monosymmetrische Krystalle (isomorph mit Ba). Ba + Li bildet monosymmetrische Krystalle (isomorph mit Ba). Ba + Ag krystallisirt rhombisch (isomorph mit Ag) und monosymmetrisch (isomorph mit Ba). Th + Na liefert rhombische Krystalle, Th + Li monosymmetrische Krystalle, Th + Ag asymmetrische (?) Krystalle. Ba + Th krystallisiren in verschiedenen Verhältnissen zusammen. Ad III: mit K, sowie Na lassen sich keine Mischkrystalle erzeugen, wohl aber krystallisirt Th mit Sr (Fock), sowie mit Pb zusammen. Ad IV: diese Gruppe krystallisirt weder mit den Gruppen I—III noch mit Ba oder Th zusammen. Es existiren noch drei andere asymmetrische Salze $CuS_2O_6 + 5\,aq$, $FeS_2O_6 + 7\,aq$, $COS_2O_6 + 8\,aq$, welche aber weder unter sich noch mit den Gliedern der Gruppe IV isomorph sind; alle diese asymmetrischen Salze (Mg ausgenommen) bilden mit dem monosymmetrischen Ammoniumsalz $(NH_4)_2S_2O_6 + {}^1/_2\,aq$ monosymmetrische Salze: mit Ausnahme des Kupferammoniumsalzes $2\,CuS_2O_6 + 8\,aq$ und des Aluminiumammonsalzes $Al_2(S_2O_6)_3 + Am_2S_2O_6 + 27\,aq$ sind diese Mischungen unter einander isomorph und besitzen die Formel $m\overset{II}{R}S_2O_6 + n\,Am_2S_2O_6 + \binom{m+n}{2}\,3\,aq$. Gabriel.

Ueber hydroxylaminhaltige Platinbasen, von Heinrich Alexander (*Ann.* 246, 239—264). 1. Platodioxamminchlorid, $PtCl_2.4NH_3O = Pt(NH_3O.NH_3O.Cl)_2$, wird erhalten, indem man 10 pCt. Kaliumplatinchlorürlösung (1 Mol.) mit festem Hydroxylaminchlorhydrat (4 Mol.) versetzt und allmählich Alkalicarbonat hinzufügt; die blutrothe Flüssigkeit entfärbt sich nach längerem Stehen und beginnt, wenn sie neutral war, einen nur geringen Niederschlag auszuscheiden: nunmehr wird durch 2 Mol. Alkali die neue unlösliche Platinbase niedergeschlagen; letztere löst man in Salzsäure und gewinnt durch Einleiten von Chlorwasserstoff oder Zusatz von absolutem Alkohol das Platodioxamminchlorid in farblosen Nadeln. Dies Salz, welches von Lossen (*Ann.* 160, 247) bereits, und zwar aus Platinchlorid, erhalten worden ist, ist leicht in Wasser löslich und verpufft bei ca. 110°; es giebt auf Zusatz von starker Base eine schleimige, nach dem Trocknen pulverige, farblose Fällung von Platodioxamminoxydhydrat, $Pt(OH)_2.4NH_3O$, welche sich leicht in Salz- und Salpetersäure, dagegen nicht in Wasser und Alkohol löst, sich also im Gegensatz zu den ammoniakalischen Platinverbindungen, welche in ihrem Verhalten den Alkalihydraten ähneln, wie ein Metallhydroxyd verhält. Platodioxamminoxalat, $PtC_2O_4.4NH_3O$, feine, weisse Nadeln, welche in kaltem Wasser, Alkohol und Mineralsäuren

unlöslich sind, entsteht aus dem Chlorid durch Kaliumoxalat. Platodioxamminsulfat, $PtSO_4.4NH_3O + 4H_2O$, wird in schwerlöslichen Prismen beim Erkalten einer Auflösung der Base in Schwefelsäure erhalten. Platodioxamminphosphat, $Pt_3(PO_4)_2.12NH_3O + 3H_2O$, fällt feinkrystallinisch aus beim Zusammenbringen des Chlorides mit $^2/_3$gesättigtem Natriumphosphat. Das Doppelsalz, $PtCl_2.4NH_3O + PtCl_2$ (*Chlorplatinit*), scheidet sich in violetten Nädelchen ab, wenn man Platodioxamminchloridlösung mit Kaliumplatinchlorür oder Wasserstoffplatinchlorid zusammenbringt; es verpufft über 100° und löst sich in warmer Salzsäure mit gelber Farbe; diese Lösung liefert nach dem Einengen lange, orangefarbene Nadeln von Platosoxamminchlorid, $PtCl_2.2NH_3O = Pt(NH_3O.Cl)_2$, welches sich auch direct aus der erstgenannten Base durch Behandeln mit warmer Salzsäure bereiten lässt, isomer mit dem Chlorplatinit ist und mit Alkalien keinen Niederschlag einer freien Base giebt. Verhalten der beiden Isomeren gegen Ammoniak: 1. Das violette Chlorplatinit giebt mit Ammoniak eine Fällung von Platodioxamminoxydhydrat, gemäss den Gleichungen: $PtCl_2.4NH_3O.PtCl_2 + 4NH_3 = PtCl_2.4NH_3O + PtCl_2.NH_3$; $PtCl_2.4NH_3O + 2NH_3 + 2H_2O = Pt(OH)_2 4NH_3 + 2NH_4Cl$. 2. Platosoxamminchlorid dagegen vereinigt sich mit Ammoniak zu Platosoxamminamminchlorid, $PtCl_2.2NH_3O.2NH_3 = Pt<^{NH_3O.NH_3.Cl}_{NH_3.NH_3O.Cl}$, welches farblose Nadeln darstellt, in Wasser leicht, in Alkohol und starker Salzsäure nicht löslich ist, im Verhalten dem Platodioxamminchlorid ähnelt und mit Kaliumplatinchlorür dunkelgrüne Nädelchen des Chlorplatinits, $Pt<^{NH_3O.NH_3.Cl}_{NH_3.NH_3O.Cl}>PtCl_2$, giebt. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Platinchlorür und Wasserstoffplatinchlorid hat Verfasser Verbindungen erhalten, deren Analysen annähernd auf folgende Formeln stimmten: 1. $Pt(OH)Cl.4NH_3O + 2H_2O$, zartes, weisses Pulver, bei 140—150° verpuffend; 2. $Pt(OH)_2.2NH_3O$; braunes Pulver; 3. $2(Pt(OH)_2.4NH_3O) + PtCl_2.2NH_3O$, fast farblose mikroskopische Nadeln. — Theoretisches: Platodioxamminchlorid entspricht dem Chloride der ersten Reiset'schen Base, $PtCl_2.4NH_3$ und das Chlorplatinit des Platodioxamminchlorids dem Magnus'schen $2(PtCl_2.2NH_3)$; dass das Platosoxamminchlorid dem Chloride der zweiten Reiset'schen Base, $PtCl_2.2NH_3 = Pt(NH_3.Cl)_2$, und nicht Peyrone's gelbem Chlorid, $PtCl_2.2NH_3 = Pt<^{NH_3.NH_3Cl}_{Cl}$, entspricht, ergiebt sich aus folgenden Gründen: 1. Platosoxamminchlorid entsteht aus Platosdioxamminchlorid durch Salzsäure, also ähnlich wie das Chlorid der ersten Reiset'schen Base in das der zweiten verwandelt wird. 2. Das aus Ammoniak und

Platosoxamminchlorid entstehende $PtCl_2 . 2NH_3O . 2NH_3$ geht durch Salzsäure in Platosoxamminchlorid zurück; letzteres verhält sich also so, wie ein dem zweiten Reiset'schen Chloride entsprechendes Chlorid nach Versuchen von Cleve und Jörgensen sich verhalten muss. Entspräche das Platosoxamminchlorid dem Peyrone'schen Chloride, so müsste sein Ammoniakadditionsproduct durch Salzsäure in $PtCl_2 . NH_3O . NH_3$ übergehen. Gabriel.

Untersuchungen über Schwefelverbindungen von Heinrich Rebs (*Ann.* **246**, 356—382). I. Ueber Wasserstoffsupersulfid. Um zu untersuchen, ob den vier Alkalisulfiden entsprechend 4 Polysulfide des Wasserstoffs existiren, hat Verfasser das Penta-, Tetra-, Tri- und Disulfid des Natriums unter Luftabschluss dargestellt und mit gekühlter Salzsäure zersetzt. Dabei entstand unter Schwefelwasserstoffentwicklung in allen Fällen eine Emulsion, aus welcher sich allmählich Oeltröpfchen absetzten. Letztere wurden in der Weise analysirt, dass man sie durch Erhitzen in Schwefelwasserstoff und Schwefel zerlegte und das Verhältniss beider zu einander bestimmte. Es ergab sich, dass das Oel in allen Fällen aus demselben Wasserstoffsupersulfid, H_2S_5, besteht. Die nämlichen Resultate wurden unter Anwendung der verschiedenen Polysulfide des Kaliums und des Baryums erhalten. Das genannte Wasserstoffsuperoxyd ist ein hellgelbes, leichtflüssiges Oel von eigenthümlichem Geruche, hat die Dichte 1.71 bei 15° und zersetzt sich im geschlossenen Gefäss langsam, mit Wasser schnell in Schwefel und Schwefelwasserstoff.

II. Ueber Phosphorsulfide. Ramme (*diese Berichte* XII, 940, 1350) hat die krystallisirten Sulfide P_2S_5, PS_2 und P_4S_3 durch Erhitzen von Phosphor und Schwefel in Schwefelkohlenstoff erhalten, vermochte jedoch nicht das Trisulfid P_2S_3 zu gewinnen. Verfasser versuchte letzteres zu erhalten, indem er eine aus $P_2 + S_3$ hergestellte Schmelze mit heissem Schwefelkohlenstoff in einem Extractionsapparate behandelte: keines der aus den Extracten sich abscheidenden Producte zeigte jedoch die Zusammensetzung P_2S_3; sie bestanden vielmehr wesentlich aus der Verbindung PS_2 und enthielten anscheinend auch einen Körper PS. Um letzteren darzustellen, wurde nun eine Schmelze von 1S + 1P wie oben mit Schwefelkohlenstoff extrahirt: es resultirte eine leicht lösliche Verbindung P_4S_3 (?) und ein schwerer löslicher, krystallisirter Körper, welcher P_2S_3 zu sein scheint.

III. Ueber die auf verschiedene Weise dargestellten ätherschwefelsauren Baryumsalze. Nach Church (1856) soll das aus Methylalkohol und Schwefelsäure etc. bereitete methylschwefelsaure (*α*-sulfometholsaure) Baryum von demjenigen, welches

man aus Methylsulfat durch Behandeln mit Wasser und Absättigen mit Baryumcarbonat erhält (β-sulfometholsaures Baryum), sich wesentlich dadurch unterscheiden, dass 1. das β-Salz bei 100° und beim Eindampfen seiner Lösung im Gegensatz zum α-Salz nicht zersetzt wird, und dass 2. Quecksilberoxydulnitrat mit dem α-Salz einen graulichen, mit dem β-Salz einen weissen Niederschlag giebt. Verfasser zeigt, dass diese Unterschiede zwischen den beiden auf verschiedenen Wegen bereiteten Salzen nicht existiren, insofern beide 1. in trockenem Zustande bei 100° und beim Kochen ihrer Lösung gleichmässig zerfallen und 2. mit Quecksilberoxydulnitrat dieselbe weisse Fällung geben. — Auch wird stets das nämliche äthylschwefelsaure Baryum erhalten, gleichgültig, ob man von Aethylalkohol oder von Aethylsulfat ausgeht. Dies Bariumsalz ist übrigens sowohl für sich wie in Lösung beständiger, als das methylschwefelsaure Baryum.

IV. Ueber Schwefelsäureanhydrid. Verfasser bestätigt die Angabe R. Weber's (*Pogg. Ann.* 159, 313), nach welcher das Schwefelsäureanhydrid nicht in zwei Modificationen (vergl. Marignac, Schultz-Sellack), sondern nur in einer flüssigen existirt. Letztere siedet nach Weber bei 46.2° und erstarrt unter 14.8°. Verfasser erhielt ein genau bei 14.8° schmelzendes Product, welches im Verlauf von zwei Jahren seine Eigenschaften nicht im mindesten änderte. Gabriel.

Beitrag zum Chemismus der Verbrennung von Chas. Lüdeking (*Ann.* 247, 122—128). Wenn man etwas Titansäure in der Oese eines Platindrahtes in einer kleinen Menge Soda auflöst und in der wenig leuchtend gemachten inneren Flamme eines Bunsenbrenners verweilen lässt bis zur völligen Verflüchtigung des Natriums, so entsteht die charakteristische kupferrothe Verbindung $3\,Ti_3N_2 + TiCy_2$. Diese Probe kann einerseits zum Nachweis des Titans dienen, andererseits dazu benutzt werden, um auf Cyan in den 4 verschiedenen Flammen (aus Talg, Paraffin, Petroleum, Alkohol) zu prüfen. In allen diesen Flammen wurde so Cyan gefunden, allein es warf sich die Frage auf: ist nicht Titan das inducirende Agens, so dass unter gewöhnlichen Umständen kein Cyan in der Flamme auftritt? Der Versuch ergab jedoch, dass bei der Verbrennung der genannten Brennmateralien Cyan oder Cyanwasserstoff in den Gasen der reducirenden Flamme vorkommt. Da aber schliesslich in den angewandten Brennmaterialen Stickstoffverbindungen enthalten sein und diese nachweislich inducirend wirken können, so wurden Versuche mit stickstoffreiem Methan angestellt: das Resultat war das nämliche wie zuvor. Verfasser schliessen hieraus, »dass der Stickstoff der Atmosphäre allgemein sich chemisch betheiligt in der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Substanzen unter vorübergehender Bildung von Cyan oder

Cyanwasserstoff«; Stickstoff und Kohlenstoff können sich also bei hoher Temperatur mit einander verbinden, wie Morren (*Ann.* 108, 231) behauptet. Gabriel.

Ueber ein Kupferchlorid-chlorhydrat, von Paul Sabatier (*Compt. rend.* 106, 1724—1726; 107, 40—41). Leitet man Chlorwasserstoff in eine gesättigte Kupferchloridlösung, so färbt sie sich braun und erstarrt beim Abkühlen zu einem Krystallbrei von $CuCl_2 . 2 H_2O$; letzterer verschwindet wieder bei weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff, während die Flüssigkeit eine röthlichbraune Farbe annimmt. Hiernach nimmt also mit wachsendem Salzsäuregehalte der Lösung die Löslichkeit des Chlorkupfers bis zu einem Minimum ab, um darnach wieder zu wachsen. Verf. schloss hieraus, dass eine Verbindung von Chlorkupfer und Chlorwasserstoff existire und erhielt in der That leicht zersetzliche, hyazinthrothe Nadeln von $CuCl_2 . 2 HCl . 5 H_2O$, als er die braune Lösung auf 0° abkühlte. Engel (*diese Berichte* XXI, Ref. 135) hat dieser Verbindung die Formel $CuCl_2 . HCl . 3 H_2O$ zugeschrieben. Gabriel.

Ein Cobaltchlorid-chlorhydrat scheint nach Paul Sabatier (*Compt. rend.* 107, 42) zu existiren, da die Löslichkeit des Cobaltchlorids bei steigendem Salzsäuregehalt der Lösung ein Minimum erreicht, um von da ab wieder zuzunehmen (vgl. das ähnliche Verhalten des Kupferchlorids, vorangeh. Referat). Die betreffende Verbindung liegt offenbar in dem hellblauen Krystallpulver vor, welches sich aus salzsäuregesättigter Chlorcobaltlösung beim Abkühlen absetzt. Gabriel.

Ueber die Zersetzung des eisensauren Baryts bei erhöhter Temperatur, von G. Rousseau und J. Bernheim (*Compt. rend.* 106, 1726—1728). Aehnlich wie Alkali- und Erdalkalimanganate sich durch Erhitzen mit den entsprechenden Chloriden in Manganite überführen lassen (Rousseau, *diese Berichte* XX, 537), geht Baryumferrat durch Erhitzen mit einer Mischung von Baryumchlorid, -Bromid und -Hydrat in Baryumferrit über, welches klare, braunschwarze Krystalle darstellt; lässt man das Baryumhydrat beiseite, so wird nur amorphes Eisenoxyd erhalten. Gabriel.

Einige neue phosphorsaure Doppelsalze der Magnesiumreihe von L. Ouvrard (*Compt. rend.* 106, 1729—1732). Auf dem früher (*diese Berichte* XXI, Ref. 510) angegebenen Wege hat Verf. folgende Salze dargestellt. $3 P_2O_5 . 2 MgO . K_2O$, klinorhombisch, Dichte 2.4 bei 20°; $9 P_2O_5 . 10 MgO . 8 Na_2O$, klinorhombisch, Dichte 2.7 bei 20°; $P_2O_5 . MgO . 2 Na_2O$ dendritisch; $2 P_2O_5 . 3 MgO . 3 Na_2O$ dendritisch; $P_2O_5 . ZnO . K_2O$ und $P_2O_5 . CdO . K_2O$ schmelzbare Krystalle; $P_2O_5 . 2 ZnO . K_2O$ und $P_2O_5 . 2 CdO . K_2O$ klinorhombisch; $P_2O_5 . ZnO . Na_2O$; $P_2O_5 . ZnO . 2 Na_2O$ cubisch; $P_2O_5 .$

$2\,ZnO\,.\,Na_2O$ orthorhombisch; $P_2O_5\,.\,MnO\,.\,K_2O$ und $P_2O_5\,.\,2\,MnO\,.\,K_2O$ klinorhombisch; $P_2O_5\,.\,MnO\,.\,Na_2O$ und $P_2O_5\,.\,2\,MnO\,.\,Na_2O + P_2O_5\,MnO\,.\,2\,Na_2O$ isomorph den entsprechenden Zinksalzen; $2\,P_2O_5\,.\,3\,CoO[3\,NiO]\,.\,3\,K_2O$ klinorhombisch; $P_2O_5\,.\,2\,CoO[2\,NiO]\,K_2O$ orthorhombisch; $9\,P_2O_5\,.\,10\,CoO\,.\,8\,Na_2O$ dichroïtische Prismen (violet und rosa), isomorph mit $9\,P_2O_5\,.\,10\,NiO\,.\,8\,Na_2O$; $P_2O_5\,.\,2\,CoO\,.\,Na_2O$ isomorph mit dem entsprechenden Zinksalz. Gabriel.

Fluorescenz des eisenhaltigen Kalkes, von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 106, 1708—1710). Kalk zeigt nach Zusatz kleiner Mengen reinen Eisenoxyds und heftigem Glühen an der Luft grüne Fluorescenz. Gabriel.

In welchen Oxydationsstufen sind Chrom und Mangan in ihren fluorescirenden Verbindungen enthalten? von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 106, 1781—1784). Chromhaltiger Kalk zeigt nach Calcination an der Luft grüne Fluorescenz; selbige tritt nicht auf, wenn die Calcination im Wasserstoffstrom vorgenommen war. (Fortsetzung folgt.) Gabriel.

Ueber eine Eigenschaft, welche der Kohlenstoff mit dem Platinschwamm theilt von G. A. Hirn (*Compt. rend.* 106, 1784—1785). Verfasser beobachtete, dass die verkohlte Stelle des baumwollenen Dochtes einer Spirituslampe nach dem Ausblasen der Flamme noch stundenlang weiter glühte. Gabriel.

Ueber die Verbindungen des Antimontri- und -pentachlorids sowie des Wismuthchlorids mit Salzsäure, von Engel (*Compt. rend.* 106, 1797—1800). $(SbCl_3)_2 + HCl + 2\,H_2O$ scheidet sich in schönen, bei 16° schmelzenden, zerfliesslichen Krystallen ab, wenn man eine gesättigte Trichloridlösung mit Chlorwasserstoff absättigt und auf 0° abkühlt. — Wird Antimonpentachlorid (1 Mol.) allmählich mit 4 Mol. Wasser versetzt, und dann, wenn sich Krystalle von $SbCl_5 + 4\,H_2O$ zu bilden beginnen, mit Chlorwasserstoff gesättigt, während man weiterhin Wasser bis zur Lösung der Krystalle zusetzt, so scheiden sich beim Abkühlen der Flüssigkeit auf 0° schöne, beständige Krystalle von $SbCl_5 + 5\,HCl + 1\,OH_2O$ ab. Aus einer bei 20° gesättigten Lösung von Chlorwismuth und Salzsäure krystallisirt bei 0° das beständige Salz $(BiCl_3)_2\,.\,+\,HCl + 3\,H_2O$. Gabriel.

Ueber künstliche Darstellung des Phenacits und Smaragds, von P. Hautefeuille und A. Perrey (*Compt. rend.* 106, 1800—1803). Die Verwendbarkeit der vanadin-, wolfram- und molybdänsauren Alkalien bei der künstlichen Darstellung von Mineralien (Hautefeuille, 1877) beruht darauf, dass diese Salze bei hoher Temperatur Alkali an Kieselsäure abgeben und dadurch die kieselhaltige Materie

offenbar in Lösung bringen. Auf diesem Wege haben Verff. Phenacit dargestellt aus einer Mischung von 4.8 g Kieselsäure, 1.5 g Beryllerde, 20 g neutralem Lithiumvanadat und 1.5 g Lithiumcarbonat, welche im Platintiegel 14 Tage lang in der Muffel auf 600—700° erhitzt wurde. Aus der krystallinischen Masse, welche Phenacit, Quarz, Tridymit und Lithionfeldspath enthält, wird ersterer durch Wasser und verdünnte Flusssäure isolirt. Smaragd entsteht, wenn man eine Mischung von 12.506 g Kieselsäure, 3.58 g Thonerde und 2.64 Beryllerde mit 92 g $2^1/_4$-saurem Lithiummolybdat im Platintiegel überschichtet, auf Dunkelrothgluth eben bis zum Schmelzen 24 Stunden lang und dann langsam auf ca. 800° 14 Tage lang erhitzt. Die entstandenen Smaragdkrystalle werden grösstentheils einfach durch Abschlämmen isolirt, haben die Dichte 2.67 und sind farblos; durch Zusatz von Eisen resp. Chrom werden grünlichgelbe resp. grüne Krystalle erhalten. Gabriel.

Ueber einige Verbindungen der Ceritmetalle, von L. Ouvrard (*Compt. rend.* **107**, 37—40). Verfasser hat durch Einwirkung von Alkaliphosphaten auf die betreffenden Ceriterden nach dem früher (*diese Berichte* XXI, Ref. 510) angegebenen Verfahren folgende Salze dargestellt. Cer und Lanthan geben nachstehende, chemisch und krystallographisch analoge, nur durch die Farbe unterschiedene Salze und zwar mit Kaliummetaphosphat: $P_2O_5 . Ce_2O_3$ in gelben und $P_2O_5 . La_2O_3$ in farblosen klinorhombischen Prismen; mit Kaliumpyro- und -orthophosphat: $3 P_2O_5 . 2 Ce_2O_3 . 3 K_2O$ (Dichte 3.8) resp. $3 P_2O_5 . 2 La_2O_3 . 3 K_2O$ (Dichte 3.5) in graden Prismen; mit Natriummetaphosphat $2 P_2O_5 . Ce_2O_3 . Na_2O$ resp. $2 P_2O_5 . La_2O_3 . Na_2O$, klinorhombisch (Wallroth); mit Natrium-pyro- und -orthophosphat $2 P_2O_5 . Ce_2O_3 . 3 Na_2O$ resp. $2 P_2O_5 . La_2O_3 . 3 Na_2O$. Aus Didym wurden dargestellt $3 P_2O_5 . 2 Di_2O_3 . 3 K_2O$, $2 P_2O_5 . Di_2O_3 . Na_2O$ (isomorph mit dem entspr. Cer- und Lanthansalz) und $2 P_2O_5 . Di_2O_3 . 3 Na_2O$. Gabriel.

Ueber einige Yttriumverbindungen, von A. Duboin (*Compt. rend.* **107**, 99—101). 3 Th. reine Yttererde, 1 Th. Kieselsäure und 30 Th. Chlorcalcium werden im Windofen 2 Stunden lang erhitzt; die langsam erkaltete Schmelze hinterlässt nach der Behandlung mit Wasser ein krystallinisches Pulver, welches die Zusammensetzung des Gadolinits, $Y_2O_3 . SiO_2$, besitzt und auch wie dieser dem monosymmetrischen System angehört, ohne in allen Punkten mit dem genannten Mineral krystallographisch übereinzustimmen. — Durch ca. 2stündiges Glühen von Yttererde mit Chlorcalcium wird krystallisirte Yttererde in optisch inactiven Trapezoëdern erhalten. Gabriel.

Die chemische Structur der natürlichen Silicate, von F. W. Clarke (*Americ. Chem. Journ.* 10, 120—128). Verfasser vertritt die Ansicht, dass die Zusammensetzung der natürlichen Silicate eine einfache sei, weil dieselben sehr beständige Verbindungen darstellen, gering an Zahl sind und weil unter verschiedenen Umständen aus Lösungen und Schmelzflüssen die gleichen Verbindungen hervorgehen. Zur Aufklärung der Constitution dient ausser der Synthese das Studium der natürlichen Umwandlungsproducte der Silicate. Als Beispiele der vom Verfasser aufgestellten Structurformeln seien folgende angeführt:

$$Al\begin{cases} SiO_4 \equiv Al \\ SiO_4 \equiv Al \\ SiO_4 \equiv Al \end{cases}$$
Xenolith

$$Al\begin{cases} SiO_4 \equiv (AlO)_3 \\ SiO_4 \equiv Al \\ SiO_4 \equiv Al \end{cases}$$
Fibrolith

$$Al\begin{cases} SiO_4 \equiv (AlF_2)_3 \\ SiO_4 \equiv Al \\ SiO_4 \equiv Al \end{cases}$$
Topas

$$Al\begin{cases} SiO_4 \equiv KH_2 \\ SiO_4 \equiv Al \\ SiO_4 \equiv Al \end{cases}$$
Muskovit

$$Al\begin{cases} BO_3 \\ SiO_4 \equiv R_3 \\ SiO_4 \equiv R \end{cases}$$
Turmalin

$$Al\begin{cases} Si_3O_8 \equiv K \\ Si_3O_8 \equiv Al \\ Si_3O_8 \equiv Al \end{cases}$$
Orthoklas.

Schertel.

Ueber das Verhältniss von Kohlenstoff zu Wasserstoff in kohlenführenden Schichten; ein Beitrag zum Studium der Bildung der Steinkohle, von W. Spring (*Bull. soc. chim.* XLIX, 11—16). Verfasser entnahm in der Grube Sainte-Gilles bei Lüttich dem Liegenden und Hangenden eines Kohlenflötzes in verschiedenen Entfernungen von der Kohle aber in gleichen Abständen (0.5 m) von einander Gesteinsproben, löste die mineralische Substanz mit Flussäure und bestimmte das Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff im Rückstande. Es ergab sich, dass im Liegenden Kohlenstoff und Wasserstoff nahezu in demselben Verhältnisse vertreten sind, wie in der Kohle selbst. Im Hangenden nimmt mit wachsender Entfernung vom Flötze der Wasserstoff im Verhältnisse zum Kohlenstoff ab. Diese Erscheinung deutet darauf hin, dass die Bildung der Steinkohle nicht durch einen Destillationsprocess erfolgte, durch welchen die wasserstoffreicheren Producte in grössere Entfernung von dem Flötze geführt worden wären, sondern dass eine Vermoderung ähnlich dem Vorgange der Torfbildung stattgefunden hat. Wenn ein Torfmoor, welches das Material zum Kohlenflötze lieferte, durch Anschwemmungen bedeckt wurde, so fand der atmosphärische Sauerstoff noch immer Zutritt in die oberen mit Mineralstoffen vermengten Schichten und beraubte die vegetabilischen Substanzen vorzugsweise des Wasserstoffes. Die tausendfachen Verschiedenheiten, welche an Steinkohlen beobachtet werden, können besser aus dem mehr oder minder vollständigen Schutze, welchen die Bedeckung gegen das Eindringen des Sauerstoffes bot, erklärt werden, als durch Unterschiede der Pflanzenarten, welche das Material bildeten.

Schertel.

Ultramarinblau auf nassem Wege, von F. Knapp (*Journ. für pract. Chem.* [2] 38, 48—64). In früheren Mittheilungen (*diese Berichte* XVIII, 659 Ref. und XIX, 871 Ref.) ist gezeigt worden, dass Körper verschiedener Art durch Natronschwefelleber auf nassem Wege blau gefärbt werden können, dass aber die Gegenwart von Schwefelnatrium und zwar des durch Schmelzen von Natriumcarbonat mit Schwefel erzeugten zur Erzielung eines blauen Productes unerlässlich und durch keine andere Verbindung ersetzbar sei. Beim Schmelzen von gleichen Theilen Soda und Schwefel bei eben zureichender Temperatur entweichen Kohlensäure und viel Schwefel und nach einiger Zeit tritt ruhiger Fluss ein. Steigert man nun die Hitze, so beginnt von einer gewissen Temperatur an eine neue Entwicklung von Schwefeldampf, die Schmelze wird strengflüssiger und die weitere Verflüchtigung von Schwefel hört auf, selbst bei Anwendung eines Gebläses. Eine gesättigte Lösung solch einer Schmelze erscheint frisch aufgeschüttelt im auffallenden Lichte dunkelgrün durch einen fein vertheilten tiefschwarzen Körper, welcher in verdünnterer Lösung als flockiger Niederschlag sich zu Boden setzt. Sucht man denselben durch Decantation auszuwaschen, so kommt mit steigender Verdünnung ein Punkt, wo der schwarze Niederschlag sich in einen graugelben von gewöhnlichem Schwefel verwandelt. Unterbricht man aber das Auswaschen, bevor die Waschwasser nur noch lichtgelb erscheinen, und kocht man den Rückstand, von welchem die Lauge möglichst vollständig abgegossen wurde, mit Cyankalium, welches Schwefeleisen aufnimmt, so lässt sich der schwarze Niederschlag auswaschen, ohne zersetzt zu werden. Er trocknet zu einem zarten schwarzen Pulver, welches unter dem Mikroskope stellenweise lebhaft metallischen Glanz und eine helle dem Antimon ähnliche Farbe, aber keine krystallische Beschaffenheit zeigt. Der Körper ist in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff unlöslich, von fetten Oelen wird er selbst bei 200° noch nicht aufgenommen. Wird er in einer flachen Schale erhitzt, so wird er noch unter der sichtbaren Rothgluth beweglich und entwickelt schweflige Säure; in sichtbarer Glühhitze verbrennt er mit Lichterscheinung. Bei Luftabschluss, in einem engen, unten zugeschmolzenen Glasrohr kann er stundenlang über der Bunsenflamme erhitzt werden, ohne Veränderung zu leiden; er bleibt noch locker, wenn er vor dem Gebläse bis zum Erweichen des Glases erhitzt wird. Weder in kochenden, ätzenden Alkalien, noch in Schwefelsäure, Salpetersäure oder Königswasser löst er sich auf. Beim Schmelzen mit Kali oder mit Salpeter wird er vollkommen gelöst. Die schwarze Substanz ist die von Magnus zuerst beobachtete schwarze Modification des Schwefels. Grundbedingung für deren Entstehung ist die plötzliche Einwirkung eines hohen Hitzgrades auf den gelben Schwefel; begünstigt wird die Bildung des schwarzen Schwefels durch Gegen-

wart von Körpern, an welchen er durch Flächenanziehung festgehalten wird, so Kohle, Platin und Schwefelmetalle, ganz besonders Schwefeleisen. Das Spencemetall, durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Schwefeleisen dargestellt, ist ein Gemisch von Schwefeleisen mit schwarzem und noch unverflüchtigtem gelben Schwefel; durch Säuren und Cyankalium lässt sich das Schwefeleisen lösen und es hinterbleibt ein pulverförmiger Rückstand, welcher die Eigenschaften des schwarzen Schwefels besitzt, jedoch statt flockig feinkörnig oder in dünnen Blättchen erscheint. Nur wenn er in unmessbar dünnen Schichten auftritt, ist er durchscheinend mit reicher blauer Farbe, ebenso dann, wenn er Gelegenheit findet sich in farblosen Mitteln zu lösen (z. B. wenn Schwefel aus überhitztem Rhodankalium in der schwarzen Modification frei wird und im schmelzenden Cyankalium mit blauer Farbe sich löst, oder wenn ein geschmolzenes Gemenge von Borat mit Schwefelnatrium mit kleinen Mengen Borsäure versetzt wird, wodurch Schwefel frei und vom Borate mit schöner blauer Färbung gelöst wird). Wirft man in schmelzendes Chlornatrium kleine Stückchen Schwefel, so bilden dieselben tiefschwarze Tropfen, welche in der Schmelze sich vertheilen und nach dem Ausgiessen zu einem grauschwarzen, oder wenn die Schmelze sich eben geklärt hatte, zu einem hellblauen Kuchen erstarren. Wirft man Stückchen gelben Schwefels in einen mässig glühenden Platintiegel, so entsteht ein schwarzer rasch verschwindender Tropfen, während der aufsteigende braune Dampf an der heissen Tiegelwand als lebhaft blauer Fleck sich niederschlägt. Wird der schwarze Niederschlag aus Natriumschwefelleber, nachdem er mit Cyankalium behandelt war, mit Kieselgallerte oder Aluminiumoxydhydrat zusammengerieben, so erhält man ein blaues Product mit grauem Stich. — Die Entstehung des Ultramarinblau auf nassem Wege ist nun wohl verständlich. Bei der Darstellung der Schwefelleber bildet sich schwarzer Schwefel, wenn entweichender Schwefeldampf mit überhitzten Theilen der Schmelze oder der Tiegelwand sich berührt; er wird von der flüssigen Leber gelöst. Beim Lösen der Schmelze in Wasser fällt ein Theil des schwarzen Schwefels aus, ein anderer bleibt gelöst und wenn er mit passenden Substraten in Berührung kommt, schlägt er sich in feinster Vertheilung an der Oberfläche nieder unter Entwicklung blauer Farbe. — Durch eine Reihe von Versuchen wird gezeigt, dass der schwarze Schwefel von Magnus mit dem schwarzen Körper aus Kaliumschwefelleber identisch sei. — Die Ultramarindarstellung bedient sich nur der Natriumschwefelleber, auch das Blau auf nassem Wege lässt sich nur mit der letzteren erzielen. Die aus Kaliumcarbonat und Schwefel geschmolzene Leber ist rein rothbraun ohne den grünen Stich der Natriumschwefelleber. Beim Lösen in Wasser hinterlässt sie keinen schwarzen Rückstand. Beim Schmelzen der Natrium-

schwefelleber bedeckt sich die Oberfläche mit einer matten dünnen Schicht, die beim Umrühren zerreisst und bald verschwindet. Der schwarze Schwefel ist in schmelzendem Schwefelkalium unlöslich, wird deshalb an die Oberfläche getrieben und verbrennt. Schertel.

Chemische Untersuchung einiger Proben des Meteorits von Ochansk von Tichomirow und Petrow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1888 [1], 513—518). Am 18.—30. August 1887 fiel in der Nähe von Ochansk im Gouvernement Perm ein in der Luft zerplatzender Meteorit nieder, dessen grösstes Stück über 100 k wog. Die im Universitäts-Laboratorium des Prof. D. Mendelejew ausgeführte Analyse ergab im Mittel folgende Zusammensetzung des Meteorits: Kieselerde 37.36; Eisenoxydul 13.80; Magnesiumoxyd 18.54; Calciumoxyd 3.00; Eisen 19.80; Nickel 5.55; Schwefel 2.30; Phosphor 0.05; amorphe Kohle 0.08; Kupfer und Zinn 0.52 pCt. und Spuren von Mangan, Kobalt und Natrium. Im Bruche sah der Meteorit grau und körnig aus; die darin befindlichen glänzenden schwarzen Körner erwiesen sich als sog. Meteoreisen; bei der Analyse von zwei verschiedenen solcher Körner wurden 79.1 resp. 74.19 pCt. Eisen und 20.9 resp. 25.81 pCt. Nickel gefunden. Der Gehalt an Nickeleisen ergab sich in einer Meteoritprobe zu 25.02 pCt., in einer anderen zu 20.54 pCt. Jawein.

Sicherheitsretorte zur Gasbereitung von Nik. v. Klobukow (*Zeitschr. anal. Chem.* 27, 467—469). Für den Laboratoriumsgebrauch wird eine eiserne Retorte beschrieben und abgebildet, deren lockerer Deckel mit einer Mischung aus 100 Theilen Sand und 50—60 Theilen Gyps aufgekittet wird; dieser Kitt zeigt sich beim Gebrauch 6 Stunden lang dicht. F. Mylius.

Ein Aspirator mit constantem Abfluss von Otto Binder (*Zeitschr. anal. Chem.* 27, 465—466). Der durch Zeichnungen verdeutlichte Apparat besteht aus einer Mariotte'schen Flasche, deren Heberrohr mit einem Quecksilberventil in Gestalt einer Woulf'schen Flasche verbunden ist. F. Mylius.

Organische Chemie.

Einwirkung des Eisessigs auf Citren von J. Lafont (*Bull. soc. chim.* XLVIII, 777—781). Citren vom Sdp. 178° wurde mit dem gleichen Volumen Eisessig in der Wärme behandelt. Etwa der fünfzehnte Theil des Kohlenwasserstoffes wird dabei in das Acetat $C_{10}H_{16}C_2H_4O_2$ verwandelt; der unangegriffene Theil zeigte ein vermindertes Rotationsvermögen (+ 84° gegen + 93°). Durch Verseifung des Acetates wird ein Terpinol erhalten, welches Hyacinthengeruch zeigt und das Rotationsvermögen: $(\alpha_D) = + 32.14°$ besitzt; es krystallisirt, wenn Terpinolkrystalle aus französischem Terpentinöl eingesät werden. (Siehe auch *diese Berichte* XXI, 353.) Schertel.

Einwirkung krystallisirbarer Ameisensäure auf Citren von J. Lafont (*Bull. soc. chim.* XLIX, 17—20). Lässt man zwei Gewichtstheile Citren und ein Gewichtstheil krystallisirbarer Ameisensäure unter häufigem Umschütteln mehrere Monate in Berührung, so erhält man zwei Schichten, von welchen die untere aus braungefärbter Ameisensäure, die obere aus einer zähen Flüssigkeit besteht. Letztere scheidet sich bei der Destillation in zwei Fractionen; die eine bei 178° übergehende polarisirt nicht und wird von Salzsäuregas nicht angegriffen; sie besitzt das spec. Gewicht 0.8679 bei 0° und stellt fast reines Cymen dar. Die andere Fraction geht unter 4 ccm Quecksilberdruck bei 212° über, ist zähflüssig, von lichtgelber Farbe, im Geruche dem Copaivabalsam ähnlich und hat das spec. Gewicht 0.9404. Die Analyse weist auf die Formel $n(C_{10}H_{16})$, eine Dampfdichtebestimmung macht die Molecularformel $C_{20}H_{32}$ wahrscheinlich. Die Substanz verharzt schnell an der Luft. Mit trockenem Salzsäuregas geht sie eine Verbindung von teigiger Beschaffenheit ein. — Ameisensäure und Citren in geschlossener Röhre auf 100° erhitzt liefern dieselben Producte. — Während Ameisensäure mit dem einwerthigen Camphen sich leicht verbindet, besteht ihre Wirkung auf das zweiwertige Citren hauptsächlich in der Polymerisation desselben; für den Körper $C_{20}H_{32}$ schlägt Verfasser den Namen Diterpilen vor. Bei der Einwirkung entsteht noch in äusserst geringer Menge ein bei 225° im Vacuum siedender harzartiger Körper. Schertel.

Einwirkung der Ameisensäure auf Camphen von J. Lafont (*Bull. soc. chim.* XLIII, 791—784). Optisch inactives Camphen wurde mit einer geringen Menge Ameisensäurehydrat geschüttelt, wodurch allmähliche Vereinigung bewirkt wurde; die später zugesetzten Portionen der Säure wurden mit wachsender Schnelligkeit aufgenommen. Nachdem die Mischung mehrere Wochen sich selbst überlassen war, hatten

sich neun Zehntel des angewandten Camphens in die bei 218—221° destillirende Verbindung $C_{10}H_{16}CH_2O_2$ verwandelt. Dieselbe wird durch leichtes Erwärmen mit Salpetersäure in Campher übergeführt; mit alkoholischem Kali liefert sie optisch inactives Camphenol. — Linksdrehendes Camphen vereinigt sich mit Ameisensäurehydrat zu einem rechtsdrehenden Formiate, welches ein rechtsdrehendes Camphenol, aber einen linksdrehenden Campher liefert. — Die Vereinigung der Ameisensäure mit Camphenen vollzieht sich so leicht, dass dieselbe zur Darstellung des Campher mit Vorteil benutzt werden kann.

Schertel.

Einwirkung krystallisirbarer Ameisensäure auf die Terpene, von J. Lafont (*Bull. soc. chim.* XLIX, 323—331, s. *diese Berichte* XXI, Ref. 138).

Schertel.

Trichloräthylalkohol und die Einwirkung von Zinkäthyl auf Aldehyde, von Maurice Delacre (*Bull. soc. chim.* XLVIII, 784—788). (Siehe auch *diese Berichte* XXI, Ref. 183.) Lässt man auf 1 Mol. Zinkäthyl in einer genügenden Menge absoluten Aethers 1 Mol. Chloral einwirken, so erfolgt eine neue Reaction und man erhält einen reichlichen Absatz eines weissen, pulverförmigen Körpers, während ein Gas entbunden wird. Der Niederschlag ist die Zinkverbindung des Trichloräthylalkohols $\begin{matrix}CCl_3 . CH_2O\\CCl_3 . CH_2O\end{matrix}>Zn$. Dieselbe reagirt nur wenig mit Wasser. Bringt man zu der Mischung Wasser und löst das Zinkoxyd mit der möglichst geringen Menge Salzsäure, so lässt sich durch Aether reiner Trichloräthylalkohol ausziehen. Garzarolli's Verbindung erscheint sonach als intermediäre Verbindung von Zinkäthyl und dem Trichloräthylalkoholat des Zinks. Der Vorgang bei der Bildung der letzteren lässt sich ausdrücken durch die Gleichung:

$$\begin{matrix}CCl_3 . COH\\CCl_3 . COH\end{matrix} + Zn<\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} = \begin{matrix}CCl_3CH_2O\\CCl_3CH_2O\end{matrix}>Zn + 2C_2H_4.$$

Mit gewöhnlichem Aldehyd verläuft die Reaction weniger einfach; es entstehen dabei neben Methyläthylcarbinol, Crotonaldehyd und die Condensationsproducte desselben. — Durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Trichloräthylalkohol entsteht phosphorigsaurer Trichloräthyläther, der bei 263° siedet; Phosphorpentachlorid wirkt nach der Gleichung: $PCl_5 + 4CCl_3 . CH_2OH = PO(OCH_2 . CCl_3)_3 + CCl_3 . CH_2Cl + 4HCl$. Der phosphorsaure Trichloräthyläther ist ein krystallischer bei 73—74° schmelzender und sublimirender Körper.

Schertel.

Ueber die Eigenschaften der secundären Diamine, welche eine Aethylengruppe enthalten, von Albert Colson (*Bull. soc. chim.* XLVIII, 799). Aethylenorthoditolyldiamin. Man erhitzt ein Gemenge von Orthotoluidin und Aethylenbromid, und versetzt mit

verdünnter Bromwasserstoffsäure, welche den Ueberschuss von Orthotoluidin löst, während das Bromhydrat des Diamins fast vollständig zurückbleibt. Das Bromhydrat $C_2H_4(NHC_7H_7)_2, 2HBr$ ist eine weisse, krystallische, schwer lösliche Verbindung, welche durch kochendes Wasser zerlegt wird. Ammoniak scheidet die Basis als einen weissen, krystallinen Niederschlag ab. — Butylendiphenyldiamin wurde dargestellt, indem Isobutylenbromid mit dem vierfachen Gewichte Anilin zum Sieden erhitzt und darauf das überschüssige Anilin durch Destillation im Vacuum entfernt wurde. Die Basis wird durch Alkalien aus dem Bromhydrat als farbloses Oel abgeschieden. Das Bromhydrat selbst ist krystallisch, beginnt bei 122° zu schmelzen und gleichzeitig sich zu zersetzen. Die freie Basis wirkt nicht auf Phenolphtaleïn, wohl aber etwas langsam auf Methylorange, wenn es in alkoholischer Lösung sich befindet. Das Chlorhydrat bildet warzenförmig verwachsene weisse Krystalle, die bei 98° schmelzen. Schertel.

Ueber das Methyljodoform, von Pierre de Boissieu (*Bull. soc. chim.* XLIX, 16—17). Analog dem Verfahren, nach welchem Gustavson das Aethylidenjodid erhalten hat, liess Verfasser Methylchloroform tropfenweise zu einer Lösung von Aluminiumjodid in Schwefelkohlenstoff treten. Die ausgeschiedene schwärzliche Krystallmasse liefert aus Alkohol umkrystallisirt kleine gelbe Octaëder, welche bei 95° unter Zersetzung schmelzen. Schertel.

Darstellung des Isopropylacetylen aus dem Methylisopropylcarbonyl von A. Béhal (*Bull. soc. chim.* XLIX, 23—27). Isobutyrylchlorid wurde durch Einwirkung auf Zinkmethyl in Methylisopropylcarbonyl (Sdp. zwischen 93° und 96°) und dieses durch Austausch des Sauerstoffes gegen Chlor in $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH.CCl_2.CH_3$ verwandelt. Das Substitutionsproduct wurde mit alkoholischer Kalilauge auf 130—140° erhitzt und eine bei etwa 30° siedende, stark nach Acetylen riechende Flüssigkeit erhalten, welche mit Silber eine weisse in Alkohol leicht lösliche, in Wasser nicht ganz unlösliche Verbindung liefert. Aus Alkohol krystallisirt diese Silberverbindung in prismatischen Nadeln. Das Reactionsproduct charakterisirt sich als Isopropylacetylen $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH.C\equiv CH$. Das isomere Dimethylallylen $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C=C=CH_2$ wird nach Ansicht des Verfassers bei dieser Reaction nicht gebildet. Schertel.

Ueber den Einfluss, welchen gewisse negative Radicale auf die Eigenschaften gewisser Atomgruppen üben, von Alb. Haller (*Bull. soc. chim.* XLIX, 31—36). Gegenüber dem von Victor Meyer in *diesen Berichten* XX, 2944 mitgetheilten Arbeitsprogramme »über

die negative Natur organischer Radicale« giebt Verfasser eine Uebersicht der von ihm und seinen Schülern über denselben Gegenstand theils bereits veröffentlichten, theils begonnenen und geplanten Arbeiten um sich das Recht der Ausführung zu sichern. Schertel.

Einwirkung des Chlors auf die Sulfonsäure und das Oxysulfid des Heptyls, von W. Spring und C. Winssinger (*Bull. soc. chim.* XLIX, 68—74). Die vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung früherer, in *diesen Berichten* XV, 445; XVI, 326; XVII, 537 mitgetheilten Untersuchungen. Einwirkung des Chlors auf Heptylsulfonsäure aus normalem Heptylalkohol. Der Angriff des Chlors erfolgt im directen Sonnenlichte, während die homologen niedereren Sulfonsäuren unter diesen Umständen nicht oder nur schwierig (Amylsulfonsäure) angegriffen werden. Nach siebenstündiger Einwirkung war nur Bichlorheptylsulfonsäure gebildet, keine Abspaltung von Schwefelsäure hatte stattgefunden. Durch weiter fortgesetzte Einwirkung von Chlor entsteht Trichlorsulfonsäure, welche durch kochendes Wasser leicht zersetzt wird. Wird Heptylsulfonsäure mit Trichlorjod auf 170° erhitzt, so erhält man zweierlei Producte. Das eine, in Wasser unlösliche, hat die Formel $C_7H_8Cl_6O_3$, das in Wasser lösliche besteht aus Trichlorheptylsulfonsäure und Pentachlorheptylsäure; die Baryumsalze der beiden krystallisiren gemeinschaftlich, die Krystalle haben die Zusammensetzung: $2(C_7H_{12}Cl_3SO_3)_2Ba + 3(C_7H_8Cl_5O_2)_2Ba + 24H_2O$. Sonach erscheinen die gechlorten Heptylsulfonsäuren beständig zu sein, solange das Molekül nicht mehr als 3 Atome Chlor enthält.

Einwirkung des Chlors auf das Oxysulfid des Heptyls. Wird das Oxysulfid des Heptyls bei Gegenwart von Wasser mit Chlor behandelt, so entsteht eine ölige Schichte, die auch im Vacuum nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann. Durch Waschen mit Natronlauge wird der grössere Theil gelöst; die Lösung enthält Heptylsulfonsäure, Monochlor- und Dichlorheptylsulfonsäure. Aus dem in Natronlauge unlöslichen Rückstande können Trichlor- und Tetrachlorheptan isolirt werden. Erhitzt man dieselben mit Silberoxyd und Wasser im geschlossenen Rohre auf etwa 160°, so erhält man einen dichten Silberspiegel; in der Flüssigkeit sind Oenanthaldehyd, önanthsaures Silber und Oenanthsäureheptyläther. Diheptylsulfon entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Heptyloxysulfid nicht.

Schertel.

Ueber die salzartigen Verbindungen des Nitrokamphers, von P. Cazeneuve (*Bull. soc. chim.* XLIX, 92—97). Die Nitrokamphersäure ist stark linksdrehend, die Salze derselben sind rechtsdrehend; beim Erhitzen zersetzen sie sich lebhaft ohne zu entflammen und entwickeln einen charakteristischen Myrthengeruch. Das Natrium-

salz $C_{10}H_{14}Na(NO_2)O$ wird durch Zerlegung des Zinksalzes in alkoholischer Lösung mittelst Natriumcarbonat dargestellt. Aus absolutem Alkohol krystallisirt es in prachtvollen Krystallbüscheln. — Das Kaliumsalz ist gleichfalls wasserfrei, das Ammoniumsalz erscheint unbeständig. Das Calciumsalz, durch doppelte Zersetzung des Natriumsalzes mit Chlorcalcium gewonnen, scheidet sich beim Kochen der Lösung in kleinen verfilzten Prismen aus; das Baryumsalz bildet einen gelatinösen Niederschlag. — Das Zinksalz $[C_{10}H_{14}NO_2 . O]_2ZnH_2O$ wird durch Kochen von Zinkgranalien mit Nitrocamphersäure erhalten; aus Alkohol krystallisirt es in prachtvollen weissen, hexagonalen Tafeln. — Das Ferrosalz $(C_{10}H_{14}NO_2 . O)_2Fe . x H_2O$ erhält man durch Einwirkung von Chlornitrocampher auf Eisenfeile bei Gegenwart von gewässertem Alkohol; die Lösung ist granatroth. Man filtrirt bei Abschluss von Luft, und erhält das Salz in hexagonalen Tafeln. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzin. Durch Aufnahme von Sauerstoff wird die Lösung blutroth, sie enthält dann das Ferrisalz. — Silbersalz wird erhalten, wenn man das in 60° Alkohol gelöste Zinksalz in der Wärme mit Silbernitrat zersetzt. Beim Erkalten krystallisirt das Silbersalz in weissen, feinen Nadeln. Das Kupfersalz $[C_{10}H_{14}NO_2 . O]_2Cu, H_2O$ wird aus der Lösung des Natronsalzes auf Zusatz von Kupfersulfat als brauner Niederschlag gewonnen, welcher sich in 93° Alkohol löst und daraus in grasgrünen Kryställchen sich absetzt. Das Bleisalz $(C_{10}H_{14}NO_2 . O)_2Pb, H_2O$ krystallisirt aus Alkohol in seidenglänzenden Nadeln. — Chininsalz $(C_{10}H_{14}NO_2 . O)_2C_{20}H_{24}N_2O_2, H_2O$, durch Doppelzersetzung zwischen Chininchlorhydrat und dem Natriumnitrokampher in warmer wässeriger Lösung dargestellt, krystallisirt in Nadeln. Eine alkoholische 2.72 procentige Lösung des Salzes hatte das Rotationsvermögen $(\alpha)_\gamma = + 45.9°$. (S. a. *diese Berichte* XX, Ref. 475.)

Schertel.

Alkoholisches Silbernitrat als Reagens auf die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe von A. Béhal (*Bull. soc. chim.* XLIX, 335—337). Gilt es in einem Gemenge Acetylen oder eines der Homologen desselben nachzuweisen, so besitzen die ammoniakalischen Lösungen von Kupferchlorür oder Silbernitrat nicht für alle Fälle genügende Empfindlichkeit. In einer Flüssigkeit, welche etwa 20 pCt. Oenanthyliden enthielt, brachte eine solche Silberlösung keine, in einem 10 pCt. Gemenge die Kupferchlorürlösung nur eine undeutliche Reaction hervor. Dagegen besitzt eine gesättigte Lösung von Silbernitrat in 95° Alkohol eine unbeschränkte Empfindlichkeit für die genannten Kohlenwasserstoffe. Die Niederschläge sind meist krystallisch und in Ammoniak sehr schwer löslich; sie werden jedoch gelöst durch einen grossen Ueberschuss des Reagens, aber durch Zusatz von Wasser

sofort wieder gefällt. Die Verbindung mit Oenanthyliden wurde analysirt; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_7H_{11}Ag_2NO_3$. Bei der Bildung derselben wird sonach Wasserstoff durch Silber ersetzt unter Entbindung von Salpetersäure, zugleich findet aber eine Addition von Silbernitrat statt. Die Verbindung detonirt nicht durch Stoss, zersetzt sich aber lebhaft, wenn sie erwärmt wird. Die Acetylenverbindung enthält auch Salpetersäure, scheint aber nicht nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetzt zu sein. Dieselbe ist gelb und detonirt durch Schlag. Die substituirten Acetylene werden durch alkoholisches Silbernitrat nicht angezeigt. Schertel.

Hydratisirung des Tolans, von A. Béhal (*Bull. soc. chim.* XLIX, 337—339). Das von Limpricht und Schwanert (*Ann.* 145, 330) dargestellte Tolan, Diphenylacetylen, $C_6H_5 . C \equiv C . C_6H_5$, wird von concentrirter Schwefelsäure gelöst, wobei allmählich soviel Wärme entbunden wird, dass von aussen abgekühlt werden muss; zur vollständigen Lösung muss aber zuletzt wieder auf dem Wasserbade erwärmt werden. Die mit Wasser verdünnte schwefelsaure Lösung wird im Dampfstrome destillirt; dabei geht langsam eine weisse Substanz über, welche aus Alkohol in weissen bei 54—55° schmelzenden Blättchen krystallisirt und Desoxybenzoïn, $C_6H_5CO . CH_2C_6H_5$, darstellt. Schertel.

Verbindungen von Chloraluminium mit Acetonitril, Monochloracetonitril und Trichloracetonitril, von Genvresse (*Bull. soc. chim.* XLIX, 341—343). Acetonitril und Chloraluminium vereinigen sich direct unter lebhafter Erwärmung; man erhält eine harzige Substanz, von der Zusammensetzung $CH_3 . CN . Al_2Cl_6$, die mit Wasser sich langsam zersetzt. Monochloracetonitril liefert eine entsprechend zusammengesetzte bei 38° schmelzende krystalline Verbindung, welche sich in Benzol leicht löst. Aehnlich verhält sich Trichloracetonitril gegen Chloraluminium. Schertel.

Einwirkung einiger organischer Säuren auf den Oxalsäureäthylester, von Lorin (*Bull. soc. chim.* XLIX, 344—345). Oxalsäure, Essigsäure und Ameisensäure reagiren auf Oxaläther; es entstehen die Aether der einwirkenden Säure und der Ameisensäure; letzterer tritt in doppelter Quantität auf, wenn die einwirkende Säure Oxalsäure ist. Daneben werden Kohlensäure und Kohlenoxyd entbunden. Bei der Darstellung des Oxaläthers nach Löwig's Verfahren muss man einen Ueberschuss von Alkohol anwenden um die Zersetzung des Oxaläthers einzuschränken. Schertel.

Beitrag zum Studium der Chloride zweibasischer Säuren von V. Auger (*Bull. soc. chim.* XLIX, 345—352). Einwirkung von Succinylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Chloraluminium. Diese Arbeit wurde unternommen um zu ermitteln, ob

dem Succinylchlorid die heute angenommene symmetrische Formel oder, wie dem Phtalylchlorid, die unsymmetrische zukomme. Man mischt das Succinylchlorid mit dem 10- bis 12fachen Gewichte Benzol und giebt Chloraluminium in Antheilen hinzu, während man durch Abkühlen Sorge trägt, dass die Temperatur nicht über 30° steige. Nachdem man die Mischung mehrere Stunden unter häufigem Umschütteln hat stehen lassen, zersetzt man dieselbe mit Wasser, destillirt auf dem Wasserbade das überschüssige Benzol ab, wäscht den Rückstand mit schwacher Sodalösung, welche etwas β-Benzoylpropionsäure aufnimmt und löst die zurückgebliebene krystallische Masse in kochendem Alkohol. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich vorerst Nadeln aus; man decantirt die Flüssigkeit von denselben sofort, sobald kleine Krystallblättchen auftreten. Beide Substanzen sind isomer. Die in Nadeln krystallisirende schmilzt in reinem Zustande bei 134°; in concentrirter Kalilauge löst sie sich nicht; sie ist das Succinophenon von der Formel $C_2H_4 < \begin{matrix} CO\,C_6H_5 \\ CO\,C_6H_5 \end{matrix}$. Der in Blättchen krystallisirende Körper schmilzt bei 90° und wird von Kalilauge beim Erwärmen auf dem Wasserbade leicht gelöst. Die verdünnte Lösung lässt beim Ansäuern mit Salzsäure weisse Flocken fallen, welche aus Alkohol in grossen Tafeln krystallisiren. Dem Barytsalze, welches sternförmige Krystalle bildet, kommt die Formel $C_2H_4 \begin{matrix} C = (C_6H_5)_2 \\ OH \\ COO\,Ba\frac{1}{2} \end{matrix}$ zu. Die Säure wird vom Verfasser als γ-Diphenyl-γ-oxybuttersäure bezeichnet. Sie schmilzt bei 145° unter Verlust eines Moleküls Wasser und verwandelt sich dabei wieder in die bei 90° schmelzende Substanz. Diese muss als die dem unsymmetrischen Chlorid der Bernsteinsäure entsprechende Phenylverbindung $C_2H_4 \begin{matrix} C = (C_6H_5)_2 \\ COO \end{matrix}$, welche die Eigenschaften eines Lactons hat, angesehen werden. Verfasser vermochte bisher noch nicht die beiden Succinylchloride zu trennen; aus den zuerst übergehenden Antheilen erhielt er etwa 30 pCt. Succinophenon, aus den letzten nur 9 pCt., so dass dem symmetrischen Chlorid ein niedrigerer Siedepunkt eigen zu sein scheint. — **Einwirkung von Succinylchlorid auf wässeriges oder trockenes Ammoniak.** Lässt man Succinylchlorid in eine wohl gekühlte Ammoniaklösung tropfen, so trübt sich die Lösung nach einigen Minuten unter Abscheidung von Succinamid. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Vacuum in der Kälte eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt. Aus der alkoholischen Lösung wird durch Zusatz eines gleichen Volumens Aether ein schweres gelbes Oel gefällt, welches nach Wochen

körnig erstarrt. Die Analyse desselben führte zu der Formel $C_2H_4 \begin{cases} C=(NH_2)_2 \\ COO \end{cases}$. Die wässerige Lösung des Körpers fällt Silbernitrat; der krystalline Niederschlag hat die Zusammensetzung $C_2H_4 . C_2O_2 . NAg = C_2H_4 \begin{cases} C=NAg \\ COO \end{cases}$. Das Amid ist ausserordentlich hygroskopisch, es schmilzt noch unter 100°. Trockenes Ammoniak erzeugt mit der Lösung von Succinylchlorid in Benzol dieselben Producte. — Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Phtalsäureanhydrid und Phtalylchlorid. Wird phtalaminsaures Ammon in etwa 10fachem Gewicht Wasser gelöst und mit 1 Mol. Salzsäure versetzt, so scheiden sich nach kürzerer Zeit spitze Prismen von Phtalaminsäure aus, die bei etwa 140° unter Wasserverlust in Phtalimid übergehen. Wenn man Phtalylchlorid in wässeriges Ammon tropfen lässt, die klare Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdampft und den Rückstand mit 95 pCt. Alkohol behandelt, so krystallisiren beim freiwilligen Verdunsten der Lösung lange seideglänzende Nadeln. Dieselben sind in Wasser sehr löslich und reagiren schwach sauer. Die Analyse derselben führt zu der Formel $C_6H_4 . C_2O_2 . (NH_2)_2$. Wird der Körper in einer Röhre stark erhitzt, so wird er bei 140—160° flüssig, entwickelt viel Ammoniak und erstarrt wieder, um nun erst bei 232°, dem Schmelzpunkte des Phtalimids, neuerdings zu schmelzen. Die wässerige Lösung des Körpers wird durch Silbernitrat in glänzenden Schüppchen von der Zusammensetzung $C_6H_4 . C_2O_2 . NAg$ gefällt. Die Säure, welche dieser Silberverbindung entspricht, wird erhalten, wenn man eine verdünnte wässerige Lösung des Reactionsproductes aus Phtalylchlorid und Ammoniak mit soviel Salzsäure versetzt, um genau ein Molekül Ammoniak wegzunehmen. Man erhält einen käsigen höchst voluminösen Niederschlag, welchen man mit Hilfe der Pumpe filtrirt, mit Wasser auswäscht und nach dem Auspressen aus kochendem Alkohol krystallisiren lässt. Man erhält lange Nadeln, welche dem Phtalimid ähnlich sind und auch die Zusammensetzung desselben besitzen. Bei raschem Erhitzen schmelzen dieselben jedoch schon bei 145° und verwandeln sich dabei in Phtalimid. Die Lösung der Säure zersetzt auch Baryumcarbonat in der Kälte, was Phtalimid nur in kochender Lösung vermag. Löst man den oben besprochenen käsigen Niederschlag in kochendem Wasser, so krystallisiren beim Erkalten grosse durchsichtige Nadeln, welche sauer reagiren. Dieselben erscheinen durchaus homogen, doch haben sie die Zusammensetzung eines Gemisches gleicher Moleküle Phtalimid und Phtalsäureanhydrid, auch zerfallen sie beim Erhitzen in ein Gemenge beider Verbindungen.

Verfasser ertheilt denselben die Formel $C_6H_4 \begin{matrix} C\overset{NH}{\parallel}\!\!-\!\!O_2C \\ CO_2\!\!-\!\!OC \end{matrix} C_6H_4$. — Bei Einwirkung von Ammon auf Phtalylchlorid entstehen also nur die Producte, welche durch die unsymmetrische Formel des Chlorids angezeigt werden.

Schertel.

Einwirkung des Fluorsiliciums auf organische Basen, von Arthur M. Corney und C. Loring Jackson (*Americ. Chem. Journ.* 10, 165—181). Die Verbindung $(C_6H_5NH_2)_3(SiF_4)_2$ ist bereits in *diesen Berichten* XIX, 3194 beschrieben. Leitet man trockenes Ammoniakgas über dieselbe, so entsteht die bereits bekannte Verbindung $(NH_3)_4(SiF_4)_2$. Chlorwasserstoffgas wirkt erst bei gelinder Wärme zersetzend auf das Trianilindisilicotetrafluorid ein. Wird Anilindampf in ein mit Fluorsilicium gefülltes Gefäss geleitet, so entsteht Dianilinsilicotetrafluorid, ein weisses, nicht sublimirbares Pulver, welches von Wasser unter Abscheidung von Kieselerde gelöst wird. Es verwandelt sich allmählich bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Anilin in Trianilindisilicotetrafluorid. Mit diesem analog zusammengesetzte Verbindungen entstehen durch Einwirkung von Fluorsilicium auf Ortho- und Paratoluidin $(C_7H_7NH_2)_3(SiF_4)_2$, Monochloranilin, Parabromanilin, Diphenylamin, Dimethylanilin, Chinolin und Dimethylamin. Dieselben sind meist krystallisch und ohne Zersetzung sublimirbar. Ueber die wahrscheinliche Constitution derselben werden von den Verfassern Hypothesen aufgestellt. Schertel.

Einige neue Salze der Camphersäure, von J. H. Monning und G. W. Edwards (*Americ. Chem. Journ.* 10, 233—235). Dargestellt wurden die Salze von Manganoxyd, Chromoxyd, Eisenoxyd, Quecksilberoxyd und Nickeloxyd. Keines derselben ist krystallinisch; das Mangansalz wird durch Kochen aus der wässerigen Lösung gefällt. Das Strontiumsalz ist löslich in Wasser und krystallisirt daraus beim Verdunsten; seine Zusammensetzung ist $SrC_{10}H_{14}O_4 . 6H_2O$.

Schertel.

Ueber die Bromirung des Heptans, von F. P. Venable (*Americ. Chem. Journ.* 10, 237—239). Anknüpfend an seine frühere Arbeit versuchte Verfasser festzustellen, welche Producte bei der Bromirung des normalen Heptans neben dem hauptsächlich auftretenden secundären Bromid entstehen. Letzteres entsteht vorzugsweise, wenn Brom in siedendes Heptan eintropft; wirkt Brom auf kaltes Heptan, so entstehen vermuthlich isomere Heptylenbromide. Tritt das Brom dampfförmig in heisses Heptan, so erhält man primäres und secundäres Monobromheptan.

Schertel.

Ueber die Einwirkung von alkoholischem Alkali auf das Allylen, von A. Faworsky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1888 [1], 518—523). Nachdem Verfasser durch seine früheren Untersuchungen (*diese Berichte* XX, Ref. 781 und XXI, Ref. 177)[1]) festgestellt hatte, dass die monosubstituirten Acetylene beim Einwirken von alkoholischem Alkali in disubstituirte Acetylene übergehen, war es von besonderem Interesse, in dieser Richtung auch das einfachste monosubstituirte Acetylen — das Allylen — zu untersuchen. Aus Propylenbromid, durch Einwirken von alkoholischem Kali, gewonnenes Allylen wurde in, durch Schneewasser gekühltem absolutem Alkohole absorbirt und die erhaltene, gesättigte Lösung in zugeschmolzener Röhre, in die noch Stückchen von Aetzkali gethan waren, 12 Stunden lang auf 170—180° erwärmt. Beim Oeffnen der Röhren schied sich ziemlich viel unverändertes Allylen aus, während aus dem Röhreninhalte beim Zugiessen von Wasser ein Oel aufschwamm, das nach dem Trocknen mit geschmolzener Pottasche grösstentheils zwischen 62—63° destillirte. Zwischen 45 und 62° ging nur ein ganz unbedeutender Antheil über, der mit ammoniakalischer Kupferchlorür-Lösung den charakteristischen Acetylen-Niederschlag gab. Das Product vom Siedepunkt 62—63° hatte ein specifisches Gewicht von 0.769 bei 20° und 0.790 bei 0° und erwies sich als der ungesättigte, tertiäre Isopropenylätbyläther, $C_3H_5OC_2H_5$. Derselbe zersetzte sich beim Einwirken einer einprocentigen Schwefelsäure-Lösung, schon bei Zimmertemperatur, schnell und vollständig in Aceton und Aethylalkohol. Concentrirte Jodwasserstoffsäure verharzte den Aether vollständig. Der denselben Siedepunkt (62.5°) besitzende Aethylallyläther zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Aethyl- und Allylalkohol und giebt mit Jodwasserstoffsäure Aethyl- und Allyljodid. Die Bildung des Isopropenyläthyläthers verläuft entsprechend der Gleichung: $CH_3.C:CH + C_2H_5.OH = CH_3.C.O(C_2H_5):CH_2$. Es entsteht also das Zwischenproduct, dessen Bildung nach den theoretischen Auseinandersetzungen von Faworsky in der ersten Reactionsphase der Einwirkung von alkoholischem Alkali auf die monosubstituirten Acetylene entstehen muss, um dann weiter in ein disubstituirtes Acetylen überzugehen. Eine Isolirung dieser Zwischenproducte war aber bei den höheren monosubstituirten Acetylenen nicht gelungen, trotzdem die Reaction bei der möglichst niedrigen Temperatur (130 bis 140°) geführt worden war. Bei dem Allylen dagegen ist dieses

[1]) Ich benutze hier die Gelegenheit, um noch einmal darauf aufmerksam zu machen, dass in letzterem Referate (Heft 5, S. 177 u. 178), infolge eines Druckfehlers, Faworsky — Jaworsky genannt ist, wie bereits in Heft 6, S. 272 berichtigt wurde; Berichtigungen werden aber leicht übersehen.

Der Referent.

theoretische Zwischenproduct, der Isopropenyläthyläther, selbst bei 170—180°, vollkommen beständig. Ob nun dieser Aether, analog seinen theoretischen Homologen, gleichfalls die Fähigkeit besitzt, in den entsprechenden Kohlenwasserstoff (das Allen) und Alkohol zu zerfallen, beabsichtigt Faworsky später zu untersuchen. Jawein.

Ueber die Oxydation der Angelika- und Tiglinsäure durch Kaliumpermanganat, von J. Kondakow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1888 (1), 523—525). In Anbetracht der von Fittig (in *diesen Berichten* XXI, 919) ausgesprochenen Absicht, die Oxydation der ungesättigten Säuren mittelst Kaliumpermanganat zu erforschen, fühlt sich Kondakow gezwungen, seine hierauf bezüglichen Untersuchungen bereits jetzt zu veröffentlichen, obgleich dieselben noch nicht abgeschlossen sind. Die Oxydation der Angelika- und Tiglinsäure führte er nach den von G. Wagner angegebenen Bedingungen aus (*diese Berichte* XXI, Ref. 182), indem eine einprocentige Lösung des Kaliumsalzes der zu oxydirenden Säure tropfenweise zu einer einprocentigen Kaliumpermanganat-Lösung, unter beständigem Schütteln, gegossen wurde. Die Menge des letzteren war so berechnet, dass auf 1 Mol. Säure 1 Atom Sauerstoff kam. Nach dem Abfiltriren des entstandenen Manganhyperoxyds wurde aus dem Oxydationsproducte der leicht flüchtige Antheil abdestillirt und das Destillat mit feuchtem Silberoxyd behandelt. Die entstandenen Silbersalze wurden zuerst in Natrium- und dann wieder in Silbersalze übergeführt. Die Silber-Bestimmungen in letzteren ergaben, dass aus der Tiglinsäure — Acetaldehyd, neben etwas Propionaldehyd, und aus der Angelikasäure — Propionaldehyd, neben wenig Acetaldehyd, entstanden waren. Die nach dem Abdestilliren der Aldehyde zurückgebliebene Flüssigkeit wurde mit Kohlendioxyd gesättigt, zur Trockne verdampft, mit schwacher Schwefelsäure angesäuert und mittelst Aether extrahirt. Aus dem sauren Aetherrückstand wurden wieder die Silbersalze dargestellt, um in denselben das Silber zu bestimmen. Hierbei erwies sich, dass aus der Tiglinsäure — Essigsäure und aus der Angelikasäure — Propionsäure erhalten wurden. Jawein.

Ueber die chemische Zusammensetzung des russischen Terpentins aus Pinus silvestris, von W. Schkatelow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1888 (1), 477—486). Es wurde hauptsächlich die in dem Terpentin enthaltene krystallinische Säure untersucht. Das zerkleinerte Terpentin von Pinus silvestris aus den russischen Gouvernements Archangeljsk und Wologda wurde mit 50—60 pCt. Alkohol behandelt, wobei das Harz allmählich in Lösung ging und ein körnigerer Rückstand zurückblieb. Nach dem Filtriren und Abpressen wurde der Rückstand in siedendem Alkohol gelöst und wieder filtrirt. Das Filtrat erstarrte fast vollständig zu einer krystallinischen

Masse, die mit 85 pCt. Alkohol ausgewaschen und dann noch dreimal umkrystallisirt wurde. Auf diese Weise waren auf 1 kg Terpentin etwa 300 g eines ganz weissen Productes erhalten worden, das nach weiterem Umkrystallisiren constant bei 143° schmolz. Alle diese Operationen müssen möglichst schnell ausgeführt werden, da das Product — die krystallinische Säure — leicht gelb wird und allmählich zu verharzen beginnt. Der Analyse nach kommt der Säure die Formel $C_{40}H_{58}O_5$ zu. In Wasser ist sie unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol, Eisessig, Aether und Kohlenwasserstoffen. Geschmolzen erstarrt sie zu einer glasartigen Masse und destillirt bei 360°, wobei im Destillat ein harziges Oel erhalten wird, das nicht mehr krystallisirt. Aus ihrer alkoholischen Lösung wird die Säure durch Wasser als ein bald krystallisirendes Oel gefällt. Das Drehungsvermögen der in Alkohol gelösten Säure ist $\alpha j = -73.59^0$. Durch Chlorwasserstoff wird die Säure in eine isomere Verbindung übergeführt. Wird nämlich in die alkoholische Lösung Chlorwasserstoff geleitet oder unter Erwärmen starke Salzsäure gegossen, so erhält man einen aus dreieckigen Krystallen bestehenden weissen Niederschlag, der dieselben sauren Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung $C_{40}H_{58}O_5$ besitzt, der aber bei 159—160° schmilzt und ein Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung von —92.58° zeigt. Die verschiedenen Salze der Säure aus dem Terpentin werden alle durch Wechselzersetzung aus dem des Natriums erhalten, das seinerseits durch Kochen der alkoholischen Säure-Lösung mit Soda so lange, bis Wasser keine Trübung mehr gab, dargestellt wurde. Für die Zusammensetzung des Silbersalzes ergab sich die Formel $C_{20}H_{29}AgO_3$, die auch den Salzen des Baryums, Calciums und Kupfers zukommt. Die Säure des Terpentins scheint also ein unvollständiges Anhydrid der die Salze bildenden Säure zu sein: $C_{40}H_{58}O_5 + H_2O = 2C_{20}H_{30}O_3$. Letzterer Formel entspricht auch der Aethylester, $C_{20}H_{29}O_3C_2H_5$, der aus dem Silbersalz durch 48stündiges Stehenlassen mit Aethyljodid erhalten worden war, und zwar als dickes, zähes Oel, das über 360°, unter Ausscheidung von Wasser destillirte. Das hierbei im Destillate erhaltene dicke, gelbe Oel scheint ein neuer Ester zu sein, da die Analyse zur Formel des ursprünglichen Esters minus Wasser führte: $C_{20}H_{27}O_2C_2H_5$. Was die allmähliche Verharzung der Säuren aus dem Terpentin anbetrifft, so besteht dieselbe darin, dass eine Oxydation, unter gleichzeitiger Ausscheidung von Wasser stattfindet. Jawein.

Ueber die Einwirkung der Alkalien auf die Nitroverbindungen der Grenzkohlenwasserstoffe, von N. Sokolow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1888 (1), 498—500). Um festzustellen, ob die Homologen des Nitroäthans unter der Einwirkung von Soda oder Ammoniak eine analoge Zersetzung erleiden, wurde Nitromethan

in zugeschmolzenen Röhren mit einer wässrig-alkoholischen Ammoniak-Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Schon nach kurzer Zeit färbte sich der Röhreninhalt, aber der Versuch, das Reactionsproduct mit Wasserdämpfen abzudestilliren, blieb erfolglos. Im Destillat wurde nur eine ganz unbedeutende Menge eines schweren Oeles erhalten, während in dem zurückgebliebenen, stark braun gewordenen Retorteninhalte nur eine grosse Menge von salpetriger Säure aufgefunden wurde. Schon viel schwieriger reagirt das Nitropropan mit den Alkalien; an Stelle von Soda oder Ammoniak ist es besser, hierzu eine schwache alkoholische Lösung von Aetzkali anzuwenden, und zwar in etwas grösserer Menge, als zur Sättigung der bei der Reaction frei werdenden salpetrigen Säure erforderlich ist. Die Röhren müssen 4—5 Stunden hindurch auf 140° erwärmt werden. Das Reactionsproduct wird am besten direct mittelst Aether ausgezogen. Dasselbe ist eine gelbliche, beim Stehen braun werdende Flüssigkeit, die bei 758 mm zwischen 217—220° unter Zersetzung siedet und ein specifisches Gewicht von 0.961 bei 0° besitzt. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_9H_{15}NO$. Leichter reagirt das Nitroisopropan sowohl mit Ammoniak, als auch mit Soda. Nachdem die Röhren 3—4 Stunden hindurch auf 130—140° erwärmt worden waren, wurde mit Wasserdämpfen destillirt. Zuerst ging etwas unverändertes Nitroisopropan über, worauf ein alkalisches Destillat erhalten wurde, aus welchem, durch Ansäuern mit Schwefelsäure, eine reichliche Ausscheidung einer krystallinischen Substanz hervorgerufen wurde. Diese Substanz erwies sich als Pseudopropylnitrol. Das alkalische Destillat enthielt ausserdem sehr viel eines salpetrigsauren Salzes. Es gelang aber nicht, eine Verbindung von der Formel $C_9H_{15}NO$ aufzufinden. Jawein.

Einwirkung des Schwefels auf Isobutylaldehyd, von G. A. Barbaglia (*Gazz. chim.* XVIII, 1888, S. 85—88). In einer früheren Mittheilung hat der Verfasser angegeben, dass Isobutylaldehyd im geschlossenen Rohr mit Schwefel auf 150° erhitzt, Sulfaldehyd liefert, während der entsprechende Paraldehyd unter denselben Bedingungen unverändert bleibt. Die Versuche mit dem letzteren werden jetzt bei höherer Temperatur wiederholt und hierbei gefunden, dass der Paraldehyd an sich vollkommen unfähig ist, mit dem Schwefel zu reagiren, dass er aber bei höherer Temperatur sich in gewöhnlichen Aldehyd umlagernd, dann in gleicher Weise reagirt, wie dies für den Valeraldehyd früher beschrieben wurde (siehe *diese Berichte* XIII, 1574 und XX, Ref. 213). Die grossen Mengen von Schwefelwasserstoff, die beim Erhitzen auf hohe Temperatur (180°) auftreten, könnten durch Bildung eines Disulfoaldehyds nach folgender Gleichung erklärt werden:

$$CH\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CHS\end{cases} + S_2 = CH\begin{cases}CH_2\\CH_2\\CHS\end{cases}\!\!>S + H_2S$$

worüber weitere Versuche Aufklärung geben sollen. Dennstedt

Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf die Cholalsäure, von R. Campani (*Gazz. chim.* XVIII, 1888, S. 88—89). 5 g fein gepulverte Cholal-(Chol-)säure wurden tropfenweise mit 12 g Phosphoroxychlorid versetzt, die anfangs lebhafte Reaction liess allmählich nach. Das Reactionsproduct wurde mit siedendem Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet. Das so gewonnene grünlich gelbe Pulver ist wenig löslich in Alkohol, aber sehr leicht löslich in Aether. Zur weiteren Reinigung wurde es mit siedendem Alkohol gewaschen, darauf in Aether gelöst und der Aether freiwillig verdunsten gelassen. Die Elementaranalyse ergab Zahlen, welche auf die Zusammensetzung des Dyslysins $C_{24}H_{26}O_3$ stimmen; ebenso stimmen die Eigenschaften mit denjenigen dieser Substanz überein. Verfasser glaubt, das Dyslysin als Anhydrid der Cholsäure ansprechen zu können und beabsichtigt, diese Anschauung durch weitere Versuche zu belegen. Dennstedt.

Ueber die Einwirkung des Schwefels auf den Benzaldehyd, von A. Gazzarini (*Gazz. chim.* XVIII, 1888, S. 90—91). Die Resultate der unvollendet gebliebenen Versuche fasst der Verfasser dahin zusammen, dass der Schwefel auf den Benzaldehyd bei weitem schwieriger einwirkt, als auf die Aldehyde der Fettreihe. Bei der Reaction, die beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 190° während 15 Stunden stattfand, wurde neben Benzoësäure ein in langen Nadeln krystallisirender Körper gewonnen, der mit grösster Leichtigkeit sowohl an der Luft, als auch in Berührung mit Wasser, besonders in der Wärme in Benzoësäure überging. Dennstedt.

Ueber eine Sulfoisovaleriansäure, von Giovanni de Varda (*Gazz. chim.* XVIII, 1888, S. 91—94 und *Atti d. R. Acc. d. Lincei* 1888, I. Sem., S. 359—362). Die Darstellung der Säure geschah nach der von Hemilian angegebenen Methode (*Ann.* 176, 1) durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Isovaleriansäure. Nach Beendigung der freiwilligen Einwirkung wurde die Temperatur allmählich bis 150° gesteigert, Wasser hinzugefügt, bis zum Verschwinden der Salzsäure und Isovaleriansäure destillirt und unter Zusatz von Bleicarbonat zum Sieden erhitzt. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit und das Verfahren noch einmal wiederholt. Die freie Säure $C_5H_{10}SO_5$ wurde durch Verdampfen des Wassers im Vacuum über Schwefelsäure als zerfliessliche Krystallmasse erhalten. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade tritt theilweise Zersetzung ein. — Bleisalz, $C_5H_8PbSO_5 + 2H_2O$, kleine, farblose, tafelförmige Krystalle, die bei 100° theilweise, bei 150° vollständig ihr Krystallwasser verlieren. 100 Theile Wasser lösen bei 30° 0.54 g des wasserfreien Salzes. — Baryumsalz, $C_5H_8BaSO_5 + H_2O$, farblose, kleine, tafelförmige Krystalle, leicht in Wasser löslich, verlieren ihr Krystall-

wasser schon beim Liegen an der Luft. Die Lösung zeigt saure Reaction. Verfasser lässt unentschieden, ob sich die Sulfongruppe in der α- oder β-Stellung befindet. Dennstedt.

Specifische Inductionsvermögen einiger Oele von Enrico Salvioni (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1888, I. Sem., S. 136—144). Dennstedt

Chemische Untersuchungen über die Keimung von Phaseolus vulgaris von A. Menozzi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1888, I. Sem., S. 149—155). Verfasser liess die Samen in mit destillirtem Wasser angefeuchtetem Sand bei 25—30° im Dunkeln keimen. Die Keime hatten nach 10—12 Tagen eine Länge von 25—30 cm erreicht, sie wurden gesammelt, zerschnitten und ausgepresst. Die ausgepresste Flüssigkeit ist wenig gefärbt und hat schwach saure Reaction. Die Eiweisstoffe werden durch Aufkochen entfernt. Aus dem auf dem Wasserbade concentrirten Saft scheidet sich im Verlauf von 2—3 Tagen das Asparagin ab, dessen Menge die übrigen Producte weit übersteigt. Aus der zur Syropconsistenz eingedampften Flüssigkeit wird durch 90procentigen Alkohol der Zucker (wahrscheinlich Dextrose, sein Phenylglucosazon schmilzt bei 205°) und dann ein Gemisch verschiedener Amidosäuren ausgezogen. Die letzteren wurden aus Alkohol umkrystallisirt und in wässriger Lösung mit Kupferhydrat versetzt, man erhält eine geringe Menge eines hellblauen unlöslichen Körpers und eine dunkelblaue Flüssigkeit. Aus der letzteren konnte Amidovaleriansäure gewonnen und durch das Kupfersalz, das chlorwasserstoffsaure und salpetersaure Salz identificirt werden. Die wässrige Lösung ist schwach linksdrehend. Die Substanz ist sowohl der α-Amidovaleriansäure, als auch der α-Amidoisovaleriansäure sehr ähnlich, unterscheidet sich aber von beiden durch Löslichkeit und optisches Verhalten. Aus dem hellblauen unlöslichen Körper wurde eine Amidosäure der Zusammensetzung $C_9H_{11}NO_2$, entsprechend der Phenylamidopropionsäure, gewonnen, die auch von Schulze und Barbieri neben der Amidovaleriansäure in den Keimen von Lupinus luteus gefunden worden ist. Die angeführten sind nicht die einzigen stickstoffhaltigen Producte bei der Keimung, die Gegenwart von Leucin, Hypoxanthin und Xanthin konnte jedoch nicht mit voller Sicherheit nachgewiesen werden. Dennstedt.

Alloxanbisulfite organischer Basen, von Guido Pellizzari (*Giornale l'Orosi*, Jahrgang XI 1888). Das Alloxan verbindet sich ebenso wie Hugo Schiff für verschiedene Aldehyde nachgewiesen hat (*Ann.* 140, 127, 144, 45) mit den Bisulfiten organischer Basen und zwar nicht nur mit den Bisulfiten primarer Amine, sondern auch mit denjenigen secundärer, tertiärer Amine, Diamine, Amidosäuren, Pyridinbasen und Alkaloïde. Die Constitution dieser Verbindungen, welche

leicht durch Zusammengiessen einer Alloxanlösung und einer mit Schwefligsäure gesättigten wässrigen Lösung der betreffenden Base erhalten werden, wird folgendermassen ausgedrückt:

$$CO\begin{cases} NH-CO \\ NH-CO \end{cases} C < \begin{matrix} SO_3 . C_n H_m N \\ OH \end{matrix}$$

Die Verbindungen krystallisiren meist gut (einige sind krystallographisch untersucht) und halten oft Krystallwasser. Dargestellt sind die Verbindungen mit Aethylamin, Anilin, Methylanilin, Dimethylanilin, Benzidin, Toluidin, Amidobernsteinsäure, Pyridin, Piperidin, Chinolin, Strychnin, Brucin, Veratrin, Morphin, Cinchonin und Chinin. Die schon von Wuth dargestellte Verbindung mit dem Ammoniak wurde in schönen Krystallen erhalten und diese krystallographisch untersucht. Wird diese Verbindung mit Wasser gekocht, so wird unter Abspaltung von Schwefeldioxyd wenig Murexid gebildet, während der grösste Theil unverändert bleibt, erst nach Zusatz von Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak wird thionursaures Ammonium erhalten. Nach derselben Reaction hofft Verfasser aus den anderen Verbindungen substituirte Thionursäuren zu erhalten. Beim Erhitzen der wässrigen Lösung des Alloxanammoniumbisulfits im geschlossenen Rohr wurden zwei neue Verbindungen gewonnen, die näher untersucht werden sollen. Dennstedt.

Untersuchungen über einige Amidosulfonsäuren von Guido Pellizzari und Vittorio Matteucci (*Giornale l'Orosi*, Mai 1888). Durch Substitution des Aminwasserstoffs von Amidosäuren durch Säureradicale wurden bereits viele Derivate erhalten (s. *diese Berichte* XVII, 401; XVIII, 214; XIX, Ref. 254 und 294). Verf. wenden an Stelle von Amidosäuren Amidosulfonsäuren an, die jedoch nur in Form der Alkalisalze einwirken. I. Derivate der Sulfanilsäure. Natriumphtalimidphenylsulfat $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > NC_6H_4SO_3Na$ erhalten durch Erhitzen von trocknem sulfanilsaurem Natrium und Phtalsäureanhydrid auf 250° im Schwefelsäurebad, feine weisse seideglänzende Nadeln. In analoger Weise wird das Ammoniaksalz erhalten. Das Barytsalz wird aus dem Natriumsalz mit Chlorbaryum gewonnen. Die freie Säure liess sich nicht darstellen. Natriumsuccinimidphenylsulfat $C_2H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > NC_6H_4 . SO_3Na$ in gleicher Weise gewonnen. Kaliumcarbamidphenylsulfat $CO < \begin{matrix} NHC_6H_4 . SO_3K \\ NH_2 \end{matrix}$ aus Harnstoff und Kaliumthiocarbamidphenylsulfat aus Sulfoharnstoff und sulfanilsaurem Kalium. Leichter und reiner werden diese Verbindungen erhalten aus Kaliumcyanat oder Sulfocyanat und Sulfanilsäure.

II. Derivate der α-Naphtylaminsulfonsäure (Naphtionsäure Piria's). Es werden die Kaliumsalze der Phtalimidonaphtylsulfonsäure und der Succinimidonaphtylsulfonsäure dargestellt. Nebenbei wird α-Naphtylsucciniumid $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > NC_{10}H_7$ durch Erhitzen von naphtionsaurem Kalium und Bernsteinsäure $^1/_2$ Stunde auf 200°, weisse bei 153° schmelzende Krystalle, erhalten (siehe auch Hanemann, *diese Berichte* X, 1713), aus ihm durch Kochen mit Kalilauge α-Naphtylamidobernsteinsäure; die freie Säure stellt abgeplattete bei 171° schmelzende Nadeln dar. Ebenso β-Naphtylamidobernsteinsäure, weisse Krystalle bei 190—192° schmelzend.

III. Derivate des Taurins. Das Kaliumsalz des Taurins wurde mit Phtalsäureanhydrid 1 Stunde auf 160° erhitzt und so phtalimidäthylsulfonsaures Kalium in schön weissen Krystallen gewonnen.

Dennstedt.

Cholamid und Hippuramid, von Guido Pellizzari (*Giornale l'Orosi*, Juni 1888). Cholamid (Schmelzpunkt 125°) wird erhalten aus Glycocholsäure und eitelalkoholischem Ammoniak durch eintägiges Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 160—170° $(C_{23}H_{39}O_3)CONHCH_2COOH + NH_3 = C_{23}H_{39}O_3 . CONH_2 + NH_2CH_2 . COOH$. Hippuramid wurde durch vierstündiges Erhitzen von Hippursäure und alkoholischem Ammoniak auf 210—220° als harte glänzende, bei 183° schmelzende Krystalle erhalten. Beim Erhitzen auf 260° dagegen während acht Stunden erhält man Benzamid und Glycocollamid, durch Spaltung des erstgebildeten Hippuramids: $C_6H_5CO.NHCH_2CONH_2 + NH_3 = C_6H_5CONH_2 + NH_2 . CH_2 . CONH_2$. Versuche, die Glycocholsäure durch Einwirkung von Glycocoll auf Cholamid oder auf Cholsäureäther, oder die Hippursäure durch Einwirkung des Glycocolls auf Benzamid zu erhalten, schlugen fehl.

Dennstedt.

Ueber Galactose aus Pflaumengummi, von R. W. Bauer (*Landwirthschaftl. Versuchsstat.* 35, 215—126). Durch vierstündiges Kochen von Pflaumengummi mit fünfprozentiger Schwefelsäure wurde Galactose erhalten, wie aus dem Pfirsichgummi; es enthält demnach ein Galactinkohlehydrat, während im Gummi des Kirschbaumes bisher nur Arabin gefunden wurde. (Vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 403.)

F. Mylius.

Zur Kenntniss der Terpene; 7. Abhdlg. von O. Wallach (*Ann.* 245, 241—278). Die in der letzten Abhandlung des Verfassers (*diese Ber.* XX, Ref. 641) ausgesprochene Vermuthung, dass die von Maissen aus Limonen gewonnene Verbindung $C_{10}H_{16}(NOCl)(NO_3H)$ zur Klasse der Nitrosate zu zählen d. h. $C_{10}H_{17}Cl(NO)(ONO_2)$ resp. $C_{10}H_{16}Cl(NOH)(ONO_2)$ zu formuliren sei, wird durch die weiter unten zu erwähnenden Umsetzungen bestätigt. Indem Verfasser ferner

den Mechanismus aufklärt, nach welchen unter den von Maissen eingehaltenen Bedingungen[1]) sich ein Nitrosat bilden konnte, ist er zu einer bequemen Darstellung einer ganzen Reihe theils neuer theils bisher nur schwierig erhältlicher Additionsproducte des Nitrosylchlorids gelangt. Es ergab sich nämlich, dass beim Einleiten von Chlorwasserstoff in Limonen ein ungesättigtes Monochlorhydrat $C_{10}H_{17}Cl$ (Sdp. 90° bei 11 mm Druck) entsteht, und dass diesem die nämliche Additionsfähigkeit für N_2O_4 zukommt, wie etwa dem Amylen. Ein Nitrosat lässt sich erzielen durch Zusammenwirken von Amylnitrit und Salpetersäure bei Gegenwart einer ungesättigten Verbindung: so wird z. B. aus 11 ccm Amylen, 16 ccm Amylnitrit und 20 ccm Eisessig durch allmählichen Zusatz von 12 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1.395) etwa ein dem angewandten Kohlenwasserstoff gleiches Gewicht an Amylnitrosat erhalten. Wendet man Salzsäure statt der Salpetersäure an, so resultiren Nitrosylchloridadditionsproducte, d. h. Nitrosate, welche Cl an Stelle von (ONO_2) enthalten; derartige Additionsproducte waren bisher nur 2, nämlich aus Pinen und aus Limonen beschrieben (Tilden) und schwierig darzustellen: jetzt kann man diese NOCl-Verbindungen in wenigen Augenblicken aus den Terpenen (und aus anderen ungesättigten Verbindungen) abscheiden, wenn man ein gekühltes Gemisch von Terpen und Amylnitrit mit concentrirter Salzsäure durchschüttelt und dann etwas Alkohol (oder unter Umständen besser Eisessig) hinzufügt. Auf diese Weise werden bereitet: I. Amylenderivate: 1) $C_5H_{10}.NOCl$; (vgl. Tönnies, *diese Berichte* XII, 169); 2) Amylennitrosobromid $C_5H_{10}\cdot NOBr$ vom Schmp. 65—66° unter Benutzung von Bromwasserstoff statt Chlorwasserstoff. II. Pinenderivate: Pinennitrosochlorid $C_{10}H_{16}NOCl$ vom Schmp. 103°; die entsprechende Bromverbindung $C_{10}H_{16}.NOBr$ vom Schmp. 91—92°; Pinennitrosopiperidin $C_{10}H_{16}NO.NC_5H_{10}$ entsteht aus dem Pinennitrosochlorid und Piperidin (vgl. *diese Berichte* XX, Ref. 640) in bei 118—119° schmelzenden Krystallen; lässt man dagegen statt Piperidins andere Basen z. B. Diäthylamin auf Pinennitrosochlorid wirken, so entsteht unter Austritt von Chlorwasserstoff Nitrosoterpen $C_{10}H_{15}NO$ vom Schmp. 131—132°. III. Camphen liess sich nicht mit NOCl verbinden. IV. Limonenderivate. Limonennitrosochlorid $C_{10}H_{16}.NOCl$ (vgl. auch Tilden, H. Goldschmidt) schmilzt bei 103°, dreht wie das Limonen rechts, während das daraus darstellbare Carvoxim links dreht. Carvoxim aus Carvol ist dagegen rechtsdrehend, so dass 2 Modificationen des Carvoxims existiren. Limonen-nitroso-

[1]) Limonen wird mit Salzsäuregas gesättigt, mit Eisessig versetzt und sodann ein Gemisch von Salpetersäure und Amylnitrit eingetragen.

hydrochlorid $C_{10}H_{16}.NOCl.HCl$ entsteht beim Eintragen einer Mischung von Limonen und Amylnitrit in überschüssigen, salzsäuregesättigten Eisessig; es schmilzt bei 113—114°. Limonen-Nitrosobromid $C_{10}H_{16}.NOBr$ schmilzt bei 90°. Limonen-Nitrosat $C_{10}H_{16}(NO)(ONO_2)$ liess sich noch nicht völlig rein erhalten. Limonenchlorhydrat $C_{10}H_{17}Cl$ wird erhalten, wenn man je 100 ccm 38 pCt. Salzsäure und Eisessig vermischt, dann 100 ccm Limonen einträgt, 1 Stunde auf 70° erwärmt, in Wasser giesst, das ausgeschiedene Oel trocknet, in vacuo rectificirt und das bei 90° unter 11 mm Druck Uebergehende sammelt; es zeigt den Brechungsexponenten Nc = 1.4789, nimmt beim Aufbewahren höheren Siedepunkt an, verbindet sich mit Halogenwasserstoff so z. B. mit Chlorwasserstoff zu dem gegen 50° schmelzenden Dichlorid und mit Bromwasserstoff zu einer bei 47—48° schmelzenden Verbindung und lässt sich nach den eingangs erwähnten Methoden in Maissen's Hydrochlorlimonen-Nitrosat $C_{10}H_{17}Cl.NO.(ONO_2)$ vom Schmp. 108—109° und in Hydrochlorlimonen-Nitrosochlorid $C_{10}H_{17}Cl.NOCl$ Schmp. 109° verwandeln. Das letztgenannte Nitrosat (Schmp. 108—109°) setzt sich um 1) mit Anilin zu Hydrochlor-Limonen-Nitrolanilid $C_{10}H_{17}Cl.NO.NHC_6H_5$ vom Schmp. 135—136°, 2) mit *p*-Toluidin zum entsprechenden Toluidid vom Schmp. 145—146°, welches mit 1. Mol. Alkohol zu krystallisiren vermag und alsdann bei 135° schmilzt; 3) mit Dimethylanilin und Aethyl- resp. Methylalkohol zu den Körpern $C_{10}H_{16}ClNO.C_2H_6O$ (Schmp. 114—115°) resp. $C_{10}H_{16}ClNO.CH_4O$ (Schmp. 139°). V. Dipentenderivate. Dipenten-Nitrosochlorid $C_{10}H_{16}.NOCl$ schmilzt bei 101—102°, also fast bei derselben Temperatur wie die Pinen- und Limonenverbindung, ist dagegen optisch inactiv und giebt mit alkoholischem Kali eine mit Carvoxim isomere Verbindung $C_{10}H_{15}NO$ vom Schmp. 92—93°. Dipentennitrosat $C_{10}H_{16}.NO.ONO_2$ schmilzt bei 84° unter Zerfall, geht — ebenso wie das vorangehende Dipentennitrosochlorid — durch Behandlung mit Piperidin in Dipentennitrolpiperidin $C_{10}H_{16}NO.NC_5H_{10}$ vom Schmp. 153—154° über und liefert mit alkoholischem Kali die bei 93° schmelzende Nitrosoverbindung $C_{10}H_{15}NO$. VI. Sylvestrenderivate: Sylvestren-Nitrosochlorid $C_{10}H_{16}.NOCl$ schmilzt bei 106—107°. VII. Terpinenderivate: aus Terpinen konnte ein krystallisirtes Nitrosochlorid nicht gewonnen werden. Das Terpinennitrosit (*diese Berichte* XX, Ref. 640) wird in ätherischer Lösung durch Benzoylchlorid in Terpinen-Benzoyl-Isonitrosit $C_{10}H_{15}(ONO).NO(COC_6H_5)$ (Tafeln vom Schmp. 77—78°) verwandelt. Verfasser neigt aber trotzdem zu der Ansicht, dass das Terpinennitrosit keine Isonitrosoverbindung sei, sondern die Formel $C_{10}H_{16}(NO)(ONO)$ besitze.

Gabriel.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele, von O. Wallach [8. Abhdlg.] (*Ann.* **246**, 221—239). (7. Abhdlg. s. vorher). Links-Limonen findet sich im Oel der verschiedenen Pinusarten (Fichtennadelölen) und zwar in der Fraction 170—180°; es siedet zwischen 175 — 176°, hat die Dichte 0.846 bei 20°, zeigt in alkoholischer Lösung $[a]_D$ = ca — 105°, den Brechungsexponenten für Natriumlicht bei 20° n_D = 1.47459, woraus sich die Mol.-Refraction $(n^2 - 1)p \mid (n^2 + 2)d = 45.23$ ableitet. Der Körper giebt mit Brom ein Tetrabromid vom Schmp. 104°, welches mit dem Limonentetrabromid in der Krystallform identisch, nämlich rhombisch-hemiëdrisch ist, während aber die Winkel übereinstimmen, ist ihr Charakter entgegengesetzt. Dem entspricht auch, dass das neue Tetrabromid links, das alte Limonentetrabromid rechts dreht und dass das Limonennitrosochlorid Tilden's links ($[a]_D$ = — 273° 4), das Nitrochlorid des Linkslimonens rechts ($[a]_D$ = + 304° 05) dreht. Somit sind Rechts- und Linkslimonen chemisch identische, aber physikalisch isomere Kohlenwasserstoffe. — Synthese von Dipenten und von Derivaten des Dipentens. Vermischt man gleiche Mengen Rechts- und Links-Limonen, so entsteht Dipenten, welches bekanntlich Verbindungen liefert, die zum Theil von denen des Limonens derart abweichen, dass man Dipenten bisher als eigenartigen Kohlenwasserstoff ansehen musste. Wird ferner ein Gemisch von + und — Limonen bromirt oder vermischt man Lösungen von bei 104° schmelzendem + und — Limonentetrabromid, so resultirt das bei 124—125° schmelzende Dipententetrabromid. Endlich vereinigen sich das Rechts-Carvoxim ($[a]_D$ = + 39° 71)[1]) aus Carvol und das Links-Carvoxim ($[a]_D$ = — 39° 34) aus Rechts-Limonen, welche beide bei 72° schmelzen, zu dem bei 93° schmelzenden inactiven Körper, Nitrosodipenten, welches auch aus Dipentennitrosochlorid durch Salzsäureabspaltung (vgl. vorangeh. Abhdlg.) gewonnen werden kann; die Verbindung vom Schmp. 93° verdient also den Namen inactives Carvoxim. — Man könnte hiernach erwarten, dass die inactiven Verbindungen ein doppelt so grosses Molekül als activen besitzen: Molekulargewichtsbestimmungen nach Raoult mit Isonitrodipenten und Rechts-Carvoxim ergaben jedoch für beide die gleiche Formel $C_{10}H_{15}NO$. — Links-Phellandren aus Eucalyptusöl (vgl. die folgende 9. Abhdlg.) giebt mit N_2O_3 eine Verbindung, welche bei 103° schmilzt und stark rechts dreht, Rechts-Phellandren dagegen eine Verbindung mit N_2O_3, welche der vorigen durchaus ähnlich ist, ebenfalls bei 103° schmilzt, dagegen stark links dreht. Vermischt man nun gleiche Mengen + und — Phellandrennitrit, so entsteht zwar

[1]) Welches auch aus dem linksdrehenden Limonennitrosochlorid durch Salzsäureentziehung darstellbar ist.

eine inactive Substanz, deren Eigenschaften jedoch sonst vollkommen mit denen der activen Modificationen übereinstimmen. — Ueber die gegenseitigen Beziehungen der Terpene. Durch die vorangehenden Beobachtungen ist ein ganz neuer Einblick bezüglich des Zusammenhanges der wichtigsten Terpene (vgl. Tabelle in *diesen Berichten* XX, Ref. 382) möglich geworden und eine wesentliche Vereinfachung dadurch herbeigeführt, dass der Uebergang von Pinen in Limonen nicht nur möglich, sondern auch bezüglich seines Verlaufs in klarem Lichte erscheint. Dass Pinen sowie Limonen in Dipenten übergehen, ist mehrfach erwiesen; da nun Dipenten aus + und — Limonen besteht, so wird Pinen bei seinem Uebergang in Dipenten offenbar erst in Limonen verwandelt. Die Bildung aus dem Pinen erfolgt unter Wasseraufnahme durch das Terpineol (Terpinhydrat) hindurch, letzteres liefert dann unter Wasserabspaltung Dipenten d. h. ein Gemenge von + und — Limonen. Unter Umständen scheint sogar actives Limonen auf entsprechende Weise entstehen zu können: Flavitzky's active Isoterpene aus Pinen sind vielleicht Limonen oder könnten active Modificationen des Terpinolens vorstellen, dessen Bildung (neben Terpineol, Dipenten und Cineol) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Pinen der Verf. bereits nachgewiesen hat. Bedenkt man nun, dass diese Umwandlungen sich überall vollziehen, wo Pinen mit Säuren zusammentrifft, so kann man sich ein Bild machen von den Vorgängen in den Pflanzen, wenn man lediglich Pinen als gegeben annimmt: in den Stämmen der Coniferen wird nur Pinen, in den vorzugsweise Säure bildenden Organen (Blätter, Blüthen, Nadeln u. s. w.) neben Pinen auch Limonen sich vorfinden: auch die Entstehung des Dipentens, Terpineols, Cineols u. s. w. wird verständlich. Gabriel.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele, von O. Wallach und E. Gildemeister [9. Abhdlg.] (*Ann.* 246, 265—282). Durch 9 stündige Digestion von Cineol aus Eucalyptol (6 ccm) mit 30 g Chamäleon in 450 ccm Wasser bei 100° entsteht neben Braunstein, Kaliumcarbonat, -oxalat und -acetat das Kaliumsalz einer neuen Säure, der Cineolsäure $C_{10}H_{16}O_5$ (45 pCt. des angew. Cineols). Letztere bildet grosse Krystalle, schmilzt bei 196—197° unter Zerfall, löst sich in ca. 15 (70) Th. Wasser von 100° (15°), viel leichter in Alkohol, wenig in Chloroform und liefert folgende Salze: $C_{10}H_{14}O_5Ca + 4H_2O$ krystallinisch; $C_{10}H_{14}O_5Ag_2 + H_2O$ krystallinische Krusten. Ihr Aethylester $C_8H_{14}O(CO_2C_2H_5)_2$ siedet bei 155° unter 11—12 mm Druck. Die Säure zerfällt oberhalb ihres Schmelzpunktes in Wasser, Kohlensäure etc. und ein ölförmiges Gemisch, in welchem anscheinend eine Säure mit 9 Kohlenstoffatomen vorhanden ist, und wird durch Chamäleon wesentlich zu Oxal- und Kohlensäure oxydirt. Dieselbe Cineolsäure lässt sich durch Oxydation

aus cineolhaltigen Präparaten, wie z. B. aus den bei 175—177° siedenden Antheilen des Cajeputöles und des Oleum cinae, sowie aus dem durch Behandlung von Terpinhydrat mit Phosphorsäure erhältlichen Product gewinnen. — Ueber Eucalyptusöle. Während Artemisia Cinae und Eucalyptus globulus d. h. zwei gar nicht verwandte Pflanzen dasselbe Cineol produciren, weichen die ätherischen Oele aus Pflanzengattungen, welche einander sehr nahe stehen, z. B. Eucalyptusöle aus verschiedenen Eucalyptusarten nicht unbedeutend von einander ab: so ist im »australischen Eucalyptusöl« von Eucalyptus Amygdalina Cineol, [welches man am zweckmässigsten durch Ueberführung in das schwerlösliche Bromhydrat $C_{10}H_8O.BrH$ vom Schmp. 56—57° (33—35° nach Hell und Ritter) nachweist] und Links-Phellandren (vgl. die vorangeh. Abhdg.) enthalten, während im Oel von Eucalyptus globulus neben grossen Mengen Cineol Rechts-Pinen (-Eucalypten) aufgefunden wurde.

Gabriel.

Ueber Pyridin- und Piperidinbasen, von A. Ladenburg (*Ann.* 247, 1—98). Ist eine Zusammenstellung der von Ladenburg und seinen Schülern ausgeführten Arbeiten, über welche kurze Mittheilungen in den letzten Jahrgängen dieser Berichte bereits vorliegen.

Gabriel.

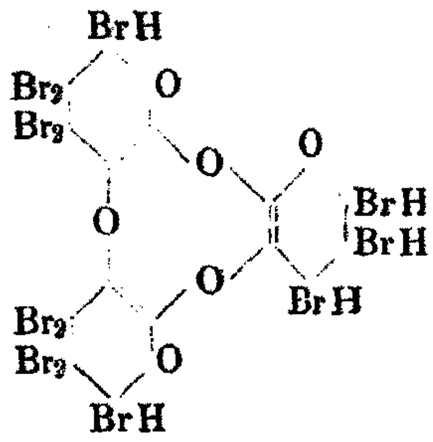
Ueber Xanthogallol, von C. A. Theurer (*Ann.* 245, 327—356). Da Zincke (*diese Berichte* XX, 1776) nachgewiesen hat, dass das aus Brom- und Brenzcatechin erhältliche Erythrobrombrenzcatechin $C_{18}H_2Br_{10}O$ (Stenhouse) als Tetrabrom-*o*-benzochinon aufzufassen ist, lag die Vermuthung nahe, dass auch den analog erhältlichen Pyrogallolderivaten, z. B. dem Xanthogallol von Stenhouse $C_{18}H_{14}Br_{14}O_8$ eine einfachere Constitution zukomme, sie also z. B. als Ketoderivate secundärer Benzolringe anzusprechen seien. Xanthogallol könnte z. B., vom Tribrompyrogallol sich ableitend, die Formel $\underline{CO.CO}.CBr:CBr.CBr_2.CHBr$ besitzen und aus Tribrompyrogallol durch Oxydation zunächst ein *o*-Chinonderivat $\underline{CO.CO}.CBr:CBr.CBr.C(OH)$ darstellbar sein. Verfasser hat desshalb die Oxydation des Tribrompyrogallols unternommen, erhielt jedoch nicht die erwünschte Verbindung, gewann vielmehr bei Anwendung von Brom einen dem Xanthogallol nachstehenden, in dieses leicht übergehenden Körper, das Bromleukogallol, (weisse Blättchen vom Schmp. 79—80°), welcher anscheinend die Formel $C_{18}H_{14}Br_{12}O_{14}$ oder $C_{18}H_{12}Br_{12}O_{14}$ besitzt und wahrscheinlich dem Leukogallol von Stenhouse, $C_{18}H_{14-12}Cl_{12}O_{14}$ entspricht. — Die weitere Untersuchung des Xanthogallols hat keine Beweise gegen die Stenhouse'sche Formel beigebracht und gleichzeitig zu Körpern geführt, von denen einige wahrscheinlich Derivate eines hydrirten Benzols sind. — Darstellung des Xanthogallols, vergl. im Original.

Anilinderivat des Xanthogallols $C_{18}H_4Br_{11}O_6(NHC_6H_5)_4$, welches sich beim Stehen einer Mischung von Anilin, Eisessig und Xanthogallol bildet, schiesst aus Alkohol in grünlich gelben, bei 204—205° schmelzenden Prismen an. Das *p*-Toluidinderivat bildet sich in analoger Weise. Der Methyl- resp. Aethyläther, $C_{18}H_4Br_{11}Cl_3O_3(OCH_3)_3$ resp. $C_{18}H_4Br_{11}Cl_3O_3(OC_2H_5)_3$ scheiden sich in Krystallen ab, wenn man mit Chlorwasserstoff eine methyl- resp. äthylalkoholische Lösung von Xanthogallol sättigt und 24 Stunden stehen lässt; ersterer krystallisirt aus Holzgeist oder Eisessig und schmilzt bei 86°, letzterer bildet farblose, bei 75° schmelzende Prismen. Auf ähnliche Weise entsteht aus Xanthogallol, Holzgeist und Bromwasserstoff der Methyläther $C_{18}H_4Br_{14}O_3(OCH_3)_6$, welcher aus Holzgeist oder Eisessig in farblosen, bei 113° schmelzenden Prismen anschiesst und durch Kochen mit verdünnter Natronlauge in die Methyläthersäure $C_6H_2Br_4(OCH_3)_2$ übergeht: letztere krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Blättern vom Schmp. 105°, und ist schwierig in Benzol und Wasser löslich, wird in holzgeistiger Lösung durch Chlorwasserstoff in den Methyläther $C_6HBr_4Cl(OCH_3)_4$ [grosse Prismen vom Schmp. 77°] übergeführt und in Essigsäurelösung durch Anilin in das Anilinderivat, $C_6H_2Br_4O_4(NH_2C_6H_5)(CH_3)_2$, fast weisse Krystalle, verwandelt. Durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure wird die Säure $C_6H_2Br_4O_2(OCH_3)_2$ in einen Körper $C_6H_2Br_4O_2$ übergeführt, welcher sehr leicht zersetzlich ist und aus verdünntem Alkohol in feinen, bei ca. 65° schmelzenden Nadeln anschiesst. — Bei der Darstellung der Aether des Xanthogallols bleibt als Nebenproduct eine ölige, erstarrende Masse zurück, aus welchem sich mit Benzol nur schwierig die Verbindung $C_{18}H_4Br_{11}Cl_3O_6$ d. i. die Muttersubstanz der mittelst Chlorwasserstoffs erhaltenen Xanthogallolätheer isoliren lässt; vortheilhafter wird die nämliche Substanz bereitet, wenn man den chlorhaltigen Aether mit concentrirter Schwefelsäure anrührt, stehen lässt und in Wasser giesst, wobei man sie in Krystallen erhält, welche aus Benzol in grossen, bei 104° schmelzenden Individuen anschiessen.

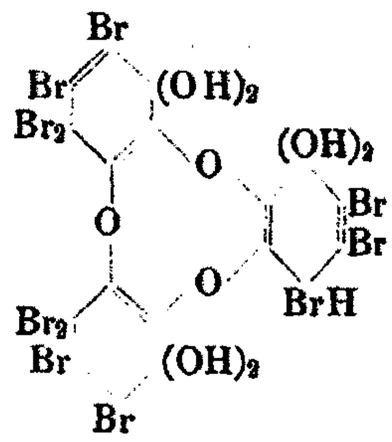
Xanthogallolsäure, $C_{18}H_7Br_{11}O_9$ (vergl. Hantzsch und Schniter, *diese Berichte* XX, 2038), welche durch Zusammenreiben von Xanthogallol mit kalter, concentrirter Sodalösung bereitet wurde, bildet wasserhaltige, bei 72° schmelzende oder wasserfreie, bei 131° schmelzende Krystalle, liefert mit Anilin resp. Toluidin behandelt die Derivate $C_{18}H_7Br_{11}O_9(NH_2C_6H_5)_3$ in Nadeln resp. $C_{18}H_7Br_{11}O_9(NH_2C_7H_7)_3$ in Blättchen, wobei als Nebenproduct Oxanilid resp. Oxtoluid auftreten. — Die Einwirkung von kalter Natronlauge auf Xanthogallol ist tiefgreifend: es gelang aus dem Reactionsproduct 2 Körper zu isoliren, nämlich 1. Hexabromdihydrobenzol, $C_6H_2Br_6$, welches theils direct ausfällt, theils der Lösung durch Aether entzogen

wird, aus absolutem Alkohol in weissen Prismen vom Schmp. 139° anschiesst und schwer in Benzin, leichter in Eisessig löslich ist; 2. eine Säure, welche der angesäuerten Lösung durch Aether entzogen wird, ein hellgelbes Oel darstellt, allmählich zu sehr leicht zersetzlichen Krystallen erstarrt und ein Barytsalz $C_5H_2Br_2BaO_3 + 3H_2O$ bildet. — Aus den theoretischen Betrachtungen am Schlusse der Arbeit seien nur die für Xanthogallol (I), Xanthogallolsäure (II), die Methyläthersäure (III) und den Körper $C_6H_2Br_4O_2$ (IV) vorgeschlagenen Formeln angeführt:

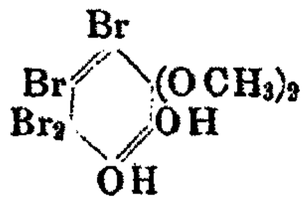
I.



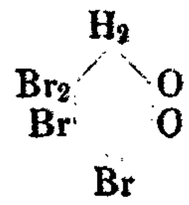
II.



III.



IV.



Gabriel.

Synthetische Versuche mit dem Acetessigester [IV. Mitthlg.] von Ludwig Knorr (*Ann.* 245, 357—382). (III. Mitthlg. vergl. in *diesen Berichten* XX, Ref. 259). In seiner ersten Mittheilung (*ebend.* XIX, Ref. 827) hat Verfasser gezeigt, dass aus Anilin und Acetessigester das Acetessiganilid erhalten und dieses zu α-Oxy-γ-methylchinolin condensirt werden kann; in vorliegender Abhandlung schildert er analoge Versuche mit Aniliden resp. Toluididen der Methylacetessig- resp. Benzoylessigsäure.

Methylacetessigsäureanilid, $CH_3 . CO . CH(CH_3) . CO . NHC_6H_5$, wird aus den Componenten durch Digestion bei 150 bis 160° erhalten, krystallisirt aus heissem Wasser in Prismen vom Schmp. 138—140°, löst sich in den üblichen Lösungsmitteln und geht beim Stehenlassen mit concentrirter Schwefelsäure in β-γ-Dimethylcarbostyril, $C_{11}H_{11}NO$, über. Letzteres krystallisirt aus Eisessig, schmilzt bei 262°, besitzt schwach basische und saure Eigenschaften, liefert eine Monosulfosäure und wird durch Phosphorpentachlorid bei ca. 180° in α-Chlor-β-γ-dimethylchinolin, $C_{11}H_{10}NCl$,

übergeführt, welches mit Wasserdampf flüchtig ist, bei 131° schmilzt und ein orangefarbenes Platinsalz $(C_{11}H_{11}NCl_2)_2PtCl_4 . 4H_2O$ bildet. Der Dimethylcarbostyril geht durch Zinkstaubdestillation ziemlich glatt über in β-γ-Dimethylchinolin, $C_{11}H_{11}N$, [farblose, bei 65° schmelzende, bei 290° (737 mm) siedende Krystalle] über, aus welchen folgende Salze bereitet wurden: $(C_{11}H_{11}N)_2H_2PtCl_6 . 2H_2O$, flache Nadeln vom Schmp. 234° oder 239—240°; $(C_{11}H_{11}N)_2H_2Cr_2O_7$, rothe Nadeln; Pikrat, $C_{17}H_{14}N_4O_7$, vom Schmelzpunkt ca. 205°; $C_{11}H_{11}N . HAuCl_4$, glitzernde Blättchen vom Schmp. 177°; das Jodmethylat bildet gelbe, bei 190—191° schmelzende Nadeldrüsen. — Aus Acetessigester und *p*-Toluidin entsteht bei 160° *p*-γ-Dimethylcarbostyril (vergl. *diese Berichte* XVII, 542), welches sich schwer in heissem Wasser, sehr schwer in Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn, besser in Alkohol löst, bei 249—250° schmelzende flache Prismen darstellt und durch Zinkstaubdestillation in *p*-γ-Dimethylchinolin, $C_{11}H_{11}N$, ein bei 280° unter 754 mm Druck siedendes, kaum wasserlösliches Oel, übergeht; dieses liefert die Salze: $(C_{11}H_{11}N)_2H_2PtCl_6 . 2H_2O$, gebogene Nadeln vom Zersetzungspunkt 231°; Pikrat, $C_{17}H_{14}N_4O_7$, verzweigte Nadeln vom Schmp. 230°; $C_{11}H_{11}N . HAuCl_4$, hellgelbe Nadeln (sintert bei 180°, schmilzt bei ca. 192°); $(C_{11}H_{11}N)_2H_2Cr_2O_7$, gelbe Nadelbüschel. — *o*-γ-Dimethylcarbostyril (vergl. *diese Berichte* XVII, 542), krystallisirt in Nadeln aus heissem Wasser, giebt ein Platinsalz $(C_{11}H_{11}NO)_2H_2PtCl_6 . 2H_2O$, welches sich bei 220° zersetzt, und wird durch Zinkstaubdestillation zu *o*-γ-Dimethylchinolin reducirt. Diese Base siedet bei 273—274° (751 mm), ist kaum in Wasser löslich, liefert die Salze $(C_{11}H_{11}N)_2H_2PtCl_6 . H_2O$, in Krystallrosetten vom Zersetzungspunkt 220°, $C_{11}H_{11}N . HAuCl_4$, in Rauten oder Nadeln vom Schmp. 181°. — *m*-γ-Dimethylcarbostyril, in analoger Weise wie die vorbeschriebenen Isomeren bereitet, ist sehr schwer löslich selbst in heissem Wasser, schmilzt bei 220° und giebt bei der Zinkstaubdestillation *m*-γ-Dimethylchinolin, eine ölige Base vom Sdp. ca. 283° (750 mm), deren Platinsalz $(C_{11}H_{11}N)_2H_2PtCl_6 . 2H_2O$ rothbraune, bei 227° zerfallende Prismen darstellt. — Eine Mischung von Anilin und Benzoylessigsäuremethylester[1]) liefert 1. nach wochenlangem Stehen β-Phenylamidophenylacrylsäuremethylester in Prismen vom Schmp. 92—93°; 2. durch längere Digestion bei ca. 150° und darauf folgende Behandlung mit Benzol und Ligroïn ein Gemenge von Benzoylessiganilid und β-Phenylamidophenylacrylsäureanilid, $C_6H_5 . CH(NHC_6H_5) : CH . CO . NHC_6H_5$. Letzteres wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol und Alkohol gereinigt, bildet Nadeln vom Schmp. 133°, ist in Wasser fast unlöslich, liefert

[1]) Reagirt glatter als der Aethylester.

bei der Destillation Anilin, Diphenylharnstoff und Phenyloxychinolin (?) und giebt bei der Spaltung mit verdünnten Säuren Benzoylessiganilid, $C_6H_5 . CO . CH_2 . CONHC_6H_5$. Dieses schiesst aus Benzol in Blättchen vom Schmp. 107—109° an, ist wenig in heissem Wasser, schwer in Ligroïn, leicht in Alkohol, Chloroform und heissem Benzol löslich, bildet mit Salpetrigsäure ein Isonitrosoderivat, $C_{15}H_{15}N_2O_3$, in Nadeln vom Schmp. 190° (unscharf) und giebt in holzgeistiger Lösung mit Chlorwasserstoff behandelt ein Chlorhydrat, $C_{15}H_{13}NO_2 . HCl$[1]), welches äusserst zersetzlich ist und bei 99° schmilzt. Das Benzoylessiganilid geht durch mehrstündige Digestion mit concentrirter Schwefelsäure bei 100° in Phenyloxychinolin, $C_{15}H_{11}NO$, über; die Base fällt aus dem Reactionsproduct auf Wasserzusatz in Krystallflocken aus, schmilzt bei 254°, ist nicht in kaltem Wasser und Aether, dagegen in Alkohol löslich und bildet mit Mineralsäuren schwerlösliche Salze. Da sich aus dem Acetessiganilid durch Condensation mit Schwefelsäure γ-Methylcarbostyril bildet, sollte das vorliegende Phenyloxychinolin der Analogie nach das γ-Phenylcarbostyril sein: auffallender Weise stimmt aber das beschriebene Phenyloxychinolin völlig mit Just's α-Phenyl-γ-oxychinolin (*diese Berichte* XIX, 1462) überein und giebt dem entsprechend bei der Zinkstaubdestillation α-Phenylchinolin vom Schm. 86°. Salze dieser Base: $(C_{15}H_{12}N)PtCl_6 . + 2H_2O$; $(C_{15}H_{11}NHCl)_2AuCl_3$, Nadeln vom Schmelzpunkt ca. 204°; $(C_{15}H_{11}N)HAuCl_4$, Schmp. ca. 160°. Gabriel.

Notiz über das α-Amidolepidin von Carl Klotz (*Ann.* 245, 382—384). Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf α-Chlorlepidin bei 200—230° wird α-Amidolepidin erhalten als ein nicht mit Wasserdampf flüchtiges, mit Aether extrahirbares Oel, welches nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 130—131° schmilzt, wenig in heissem Wasser und leicht in den üblichen Agentien sich löst; das Sulfat schmilzt bei 155°, das Pikrat bei ca. 250°, das Chloroplatinat bei 230°. Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Natrium auf den Aethyläther der Normal- und der Iso-Buttersäure, von Rudolf Brüggemann (*Ann.* 246, 129—160). I. Normalbuttersäureäthylester reagirt mit Natrium in anderer Weise als die Aether der Essig- und Propionsäure; während nämlich aus letzteren Acetessigsäure (Geuther) resp. Propiopropionsäureester (Israel, *diese Berichte* XIX, Ref. 99; Pingel, *diese Berichte* XXI, Ref. 474) entstehen, wird aus dem Normalbutter-

[1]) Die meisten Anilide scheinen derartige Chlorhydrate zu bilden; Verfasser hat z. B. aus dem Acetanilid die Verbindung $C_8H_9NO . HCl$ erhalten.

säureester kein Butyrobuttersäureester erhalten; dagegen treten folgende Verbindungen auf: 1) Derivate der Monobuttersäure: a) die bei 198—202° siedende Aethyl- resp. Aethylen-(Aethyliden-) Buttersäure, $C_6H_{12}O_2$ resp. $C_6H_{10}O_2$; b) die bei 305—307° siedende und bei 52.5° schmelzende Aethyliden(Aethylen)-Butyliden(Butylen)-Buttersäure, $C_{10}H_{16}O_2$, welch' letztere nur als Natriumsalz, nicht als Aether, im Reactionsproduct vorliegt. 2) Derivate einer Dibuttersäure, welche als Aether, nicht als Natriumsalze auftreten und nicht unzersetzt destillirbar sind: a) Aethyliden-(Aethylen)-Butyliden(Butylen)-Dibuttersäure, $C_{14}H_{24}O_4$; b) Dibutyliden(Dibutylen)-Dibuttersäure, $C_{16}H_{28}O_4$. 3) Die Ketone: a) Dipropylketon, $C_7H_{14}O$, wenig, bei 145° siedend; b) Aethyliden- resp. Aethylen-Dipropylketon, $C_9H_{16}O$, sehr wenig, eine bei 230—235° siedende citronengelbe, krauseminzähnlich riechende Flüssigkeit; c) Aethyliden- resp. Aethylen-Butyliden- resp. Butylen-Dipropylketon, $C_{13}H_{22}O$, geringe Menge, ein bei 264—268° siedendes, unangenehm aromatisch riechendes Oel; d) Aethyliden- resp. Aethylen-Dibutyliden- resp. Dibutylen-Dipropylketon, $C_{17}H_{28}O$, in grösserer Menge, ein bei 300—304° siedendes, unangenehm aromatisch riechendes Oel.

II. Isobuttersäureäthylester reagirt mit Natrium ähnlich wie der Normalbuttersäureester: man erhält nämlich keine Säure mit 3 Atomen Sauerstoff, sondern 1) folgende Derivate der Isobuttersäure: a) die bei + 18° schmelzende, bei 215° siedende Isobutyl-Isobuttersäure, $C_8H_{16}O_2$, und zwar als Aethyläther, nicht als Natriumsalz; b) daneben wahrscheinlich Aethylisobuttersäure, $C_6H_{12}O_2$; c) wahrscheinlich ein Gemisch von Aethylen(Aethyliden)-Isobuttersäure, $C_6H_{10}O_2$, und Isobutyliden(Isobutylen)-Isobuttersäure, $C_8H_{14}O_2$. 2) Hauptsächlich ein Keton, nämlich Di-Isobutyron, $C_{14}H_{24}O_2$, als ein goldgelbes Oel vom Sdp. 264—268° — Die vorstehend geschilderten Resultate sind mit unvermischtem Isobuttersäureester erhalten worden. Wendet man dagegen eine Mischung des genannten Esters mit Aethyläther an, so sollen nach Olga Wohlbrück (*diese Berichte* XX, 2332) Dimethylisobutyrylessigester, $C_{10}H_{18}O_3$, und Oxycaprylsäure, $C_8H_{16}O_3$, entstehen; Verfasser aber hat bei der Wiederholung dieser Versuche nicht die von Wohlbrück erwähnten Verbindungen, sondern folgende Körper erhalten: 1) die Aether der obigen Isobutyl-Isobuttersäure, $C_8H_{16}O_2$, und wahrscheinlich einer Aethyl-Isobuttersäure, $C_6H_{12}O_2$; 2) die Natriumsalze einer Isobutyliden(Isobutylen)-Isobuttersäure, $C_8H_{14}O_2$, Sdp. 215—220°, und einer Aethyliden(Aethylen)-Isobutyliden(Isobutylen)-Isobuttersäure, $C_{10}H_{16}O_2$, Sdp. 270—275°.

Gabriel.

Ueber einige Alkylderivate des Benzylamins und über die Reduction des Amarins, von Hans Zaunschirm (*Ann.* **245**, 279 bis 288). Vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der Versuche (*diese Berichte* XX, Ref. 641) zur Darstellung primärer und secundärer Basen durch Reduction von Benzylidenverbindungen. Benzylidenäthylamin. $C_6H_5 . CH : NC_2H_5$, aus Benzaldehyd und Aethylamin, ist ein bei 195° (unc.) unter 749 mm Druck siedendes, wasserunlösliches Oel; es wird durch Natriumamalgam zu Aethylbenzylamin, $C_7H_7 . NHC_2H_5$, reducirt, welches ähnlich dem Benzylamin riecht, von 191 bis 194° (unc.) bei 740 mm siedet, mit Wasser nicht mischbar ist und ein leicht lösliches Platinsalz bildet. Auf analogem Wege wurden dargestellt: Methylbenzylamin vom Sdp. 182—185° (unc.) bei 749 mm, Benzylidenpropylamin vom Sdp. 208—210° (unc.) bei 744 mm, Propylbenzylamin, Sdp. 210° (unc.) bei 741 mm, Benzyliden-*i*-butylamin, Sdp. 217—218° (unc.) bei 735 mm, *i*-Butylbenzylamin, Sdp. 217—220° (unc.) bei 741 mm und Amylbenzylamin, Sdp. 240° (unc.) bei 745 mm. Aethylbenzylamin vereinigt sich mit Schwefelkohlenstoff zu dem Salz der Aethylbenzyldithiocarbaminsäure, $C_{19}H_{26}N_2S_2$, welches bei 114° schmilzt und leicht in Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer in Aether und Ligroïn löslich ist. — Amarin (vergl. *diese Berichte* XVIII, 1678) wird durch nascirenden Wasserstoff in eine Base (ihr Platinsalz enthielt 18.15 bis 18.30 pCt. Platin) und einen neutralen Körper gespalten: letzterer krystallisirt aus Alkohol, schmilzt bei 163°, löst sich ziemlich schwer in Aether und Holzgeist, sehr leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff, wird durch verdünnte Säuren unter Wasseraufnahme in Bittermandelöl und eine Base zerlegt und enthielt: C = 86.54 — 86.53 H = 6.60—6.30, N = 7.36—7.31 pCt. — Lophin wird, wie Otto Fischer aus L. Kohler's Dissertation (1888) vorläufig mittheilt, durch Natrium in alkoholischer Lösung unter Aufnahme von 2H in Hydrolophin vom Schmp. 259° übergeführt. (Vergl. auch die folgende Abhandlung.) Gabriel.

Ueber einige Ammoniakabkömmlinge des Cuminols von Carl Uebel (*Ann.* **245**, 289—310). Diese Arbeit behandelt ähnliche Versuche wie die vorangehende Abhandlung. I. Cuminanilin, $C_3H_7 . C_6H_4 . CH : NC_6H_5$, wird durch Natriumamalgam und Alkohol zu Cuminylanilin, $C_{10}H_{13} . NHC_6H_5$, reducirt, welches aus Alkoholäther in asymmetrischen Tafeln und Prismen anschiesst, bei 41.5° (unc.) schmilzt, ein Chlorhydrat in feinen Nadeln und ein Nitrosamin, $C_{16}H_{18}N_2O$, in schwachgelblichen Nadeln vom Schmp. 94.5° bildet. II. Cumin-*p*-toluidin, $C_{10}H_{12} : NC_7H_7$, aus Cuminol und *p*-Toluidin in Alkohol, krystallisirt in hellgelben, bei 51° schmelzenden (wahrscheinlich asymmetrischen) Tafeln und wird zu Cuminyltoluidin,

$C_{10}H_{13}.NH.C_7H_7$, reducirt; letzteres bildet asymmetrische Tafeln vom Schmp. 36°, ein Chlorhydrat in Blättern und ein Nitrosamin in hellgelben, bei 67° (unc.) schmelzenden Prismen. III. Cuminamidophenol, $C_{10}H_{12}:NC_6H_4.OH$, aus alkoholischem Amidophenol und Cuminol, entstehend, krystallisirt in moosgrünen, bei 183° schmelzenden, rhombischen Nadeln und liefert bei der Reduction Cuminylamidophenol, $C_{10}H_{13}NH.C_6H_4OH$, in grauweissen Blättchen, welche unter Zerfall bei 107—108° (unc.) schmelzen, sich mit Metallen und Säuren verbinden, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich sind und ein blättriges Chlorhydrat sowie ein gelbbraunes, krystallinisches Nitrosamin liefern. IV. Cuminol und Dimethyl-*p*-phenylendiamin vereinigen sich in alkoholischer Lösung unter Wasseraustritt zu gelben, bei 100.5° schmelzenden Prismen, welche sich reduciren lassen zu Cuminylamidodimethylanilin $C_{10}H_{13}NH.C_6H_4N(CH_3)_2$; letzteres schiesst aus Aetheralkohol in prismatischen, bei 39° (unc.) schmelzenden Tafeln an und bildet ein Chlorhydrat in seidenglänzenden, sowie ein Nitrosamin in goldgelben, bei 87° schmelzenden Nadeln. V. Cuminol und Ammoniak vereinigen sich zu Hydrocuminamid $C_{10}H_{12}:(N:C_{10}H_{12})_2$, welches bisher nur als Syrup erhalten worden ist; man gewinnt es aber in Krystallen, wenn man wie folgt verfährt. Eine alkoholische, viel Aether enthaltende Cuminollösung wird unter Druck mit Ammoniak gesättigt und dann einige Zeit in eine Kältemischung gestellt. Oeffnet man das Gefäss und stellt sowohl die abgegossene ätherische Lösung wie das abgeschiedene Product in einen Exsiccator, so fällt das Hydrocuminamid in sternförmig gruppirten Nadeln aus, welche bei 60° erweichen, bei 65° schmelzen, sich sehr leicht in Alkohol und weniger leicht in Aether lösen; der Körper wird durch Natriumamalgam zu Isopropylbenzylamin $C_3H_7.C_7H_6.NH_2$ und Diisopropylbenzylamin $(C_3H_7.C_7H_6)_2NH$ reducirt, von welchen nur ersteres mit Wasserdampf flüchtig ist; das primäre Amin siedet bei 226—228°, zieht Kohlensäure an, riecht aminartig und sein Chlorhydrat und Chlorplatinat zeigt die von Rossi und Czumpelik beschriebenen Eigenschaften. Die secundäre Base bildet compacte Krystalle vom Schmp. 168°, destillirt unzersetzt zwischen 280—300° unter ca. 100 mm Druck, ist nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und liefert ein Chlorhydrat in Blättern, ein Chlorplatinat in gelben Nadeln und ein Nitrosamin in schwach gelben Prismen. Gabriel.

Untersuchungen über das Narcotin von W. Roser (*Ann.* 245, 311—326). Vorliegende Abhandlung bespricht die aus Narcotin durch Einwirkung alkoholischer Jodlösung entstehenden Körper. — Wenn man Narcotin in 20 Theilen 80 proc. Alkohol und etwas Salzsäure löst, dann die der Gleichung: $C_{22}H_{23}NO_7 + 6J + H_2O =$

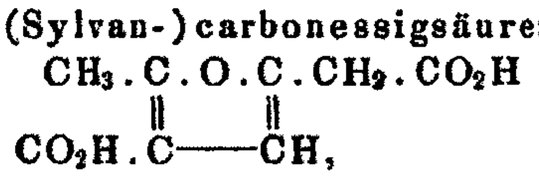
$C_{10}H_{10}O_5$ (Opiansäure) + 3 HJ + $C_{12}H_{12}NO_3J . J_2$ entsprechende Jodmenge in 3 Partien hinzugiebt und ca. 10 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, so scheiden sich die Trijodide $C_{12}H_{12}NO_3J . J_2$ und $C_{12}H_{11}JNO_3 . J . J_2$ in Nadeln ab. Diese Verbindungen werden mit Wasser übergossen, mit Schwefelwasserstoff in der Wärme zerlegt und heiss vom Schwefel abfiltrirt, worauf beim Erkalten der Lösung Jodtarconinmethyljodid und Tarconinmethyljodid auskrystallisiren, von denen ersteres das schwerer lösliche ist. Das Jodtarconiummethyljodid, $C_{11}H_8JNO_3 . CH_3J$, krystallisirt in gelben Prismen (oder Nädelchen resp. langen Nadeln), liefert mit Jod das obige Trijodid $C_{12}H_{11}JNO_3 . J_3$ in dunkelen, bei 171° schmelzenden Nadeln (schwer löslich in Alkohol und Eisessig) und wird durch Chlorsilber in das Chlorid $C_{11}H_8JNO_3 . CH_3Cl . H_2O$ verwandelt, welches aus Alkohol in gelben Nadeln anschiesst, die krystallisirten Salze $(C_{12}H_{11}JNO_3)_2PtCl_6$ und $C_{12}H_{11}JNO_3 . AuCl_4$ liefert und beim Erhitzen auf 180° in Jodtarconin $C_{11}H_8JNO_3$ übergeht; letzteres ist dunkelroth, krystallisirt aus Wasser mit 1 H_2O in gelbrothen Nadeln, und liefert das Salz $C_{11}H_8JNO_3$, HCl, $2H_2O$, gelbe Nadeln. — Tarconinmethyljodid (s. o.) krystallisirt in gelben Nadelbüscheln, sein Trijodid (Jörgensen) schmilzt bei 160°; das aus dem Jodid bereitete Chlorid diente zu folgenden Versuchen: 1) Es wird durch vierstündiges Erhitzen mit 7 Th. conc. Salzsäure auf 140 bis 150° in Chlormethyl und eine Base gespalten, welche das Chlorhydrat $C_{11}H_9NO_3 . HCl . 1^1/_2 H_2O$ bildet und wahrscheinlich Tarconin darstellt. 2) Die aus Tarconinmethylchlorid und Silberoxyd erhaltene Lösung der Ammoniumbase zerfällt (ähnlich der Bromverbindung v. Gerichten) beim Kochen in Formaldehyd und Methyltarconinsäure gemäss der Gleichung $C_{11}H_9NO_3 . CH_3OH = C_{11}H_{11}NO_3 + CH_2O$; das neutrale Sulfat der Methyltarconinsäure, $(C_{11}H_{11}NO_3)_2H_2SO_4 + 6H_2O$, bildet gelbliche Kryställchen, das saure Salz, $C_{11}H_{11}NO_3 . H_2SO_4 . 3H_2O$ weisse Prismen. 3) Aus Tarconinmethylchlorid und Bromwasser entsteht als stabiles Endproduct ein gelbes Superbromid, $C_{11}H_8BrNO_3 . CH_3Br . Br_2$, welches in goldgelben, vierseitigen Tafeln vom Schmp. 165° krystallisirt und durch Kochen mit Alkohol in Bromtarconinmethylbromid, $C_{11}H_8BrNO_3 . CH_3Br . H_2O$, übergeht. Letzteres lässt sich bequemer aus dem Superbromid und Schwefelwasserstoff bereiten, krystallisirt in schwefelgelben Nadeln (labile Form) oder flachen Prismen, wird bei 110° wasserfrei und liefert mit Chlorsilber behandelt das entsprechende Chlorid, aus welchem das Gold-, Platin- und Quecksilbersalz krystallisirt erhalten werden konnten. Bromtarconinmethylbromid liefert, wenn man es mit Silberoxyd behandelt und dann mit Barytwasser kocht, v. Gerichten's Methylbromtarconinsäure vom Schmp. 233°. Gabriel.

Ueber ein β-Lacton der Chinolinreihe, von Alfred Einhorn und Paul Lehnkering (*Ann.* 246, 160—179). Aromatische β-Halogenpropionsäuren werden nach Perkin und Fittig durch kalte Sodalösung in Halogenwasserstoff, Kohlendioxyd und ungesättigte Kohlenwasserstoffe zerlegt, während die Nitroproducte jener Säuren nach Einhorn (vergl. auch Prausnitz, Basler, *diese Berichte* XVI und XVII) Zwischenproducte, nämlich nitrirte β-Lactone, liefern. Auch aus der Chinolyl-β-propionsäure lässt sich, wie Verfasser in vorliegendender Abhandlung zeigen, ein β-Lacton gewinnen. — Als Ausgangsmaterial diente das aus Chloral und Chinaldin erhältliche Condensationsproduct py-1-ω-Trichlor-α-oxypropylchinolin, $C_9H_6N.CH_2.CH(OH).CCl_3$, (vergl. v. Miller und Spady, sowie Einhorn, *diese Berichte* XVIII u. XIX); zur Ueberführung in Chinolylacrylsäure werden je 50 g desselben in einem 5—6 Literkolben mit 250 g 20 pCt. alkoholischem Kali 3—4 Minuten erwärmt, dann vom Wasserbade genommen und umgeschwenkt, worauf sich die Reaction in ca. 5 Minuten vollendet; aus der entstandenen Lösung des Kalisalzes wird die Säure durch Chlorwasserstoff gefällt. (py-1-ω-Trichlorpropenylchinolin, $C_9H_6N.CH:CH_2.CCl_3$, welches sich aus einer chloroformischen Lösung der erwähnten Oxyverbindung durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid bereiten lässt und aus Essigester in Blättchen vom Schmp. 145° anschiesst, konnte dagegen weder durch ätzende noch kohlensaure Alkalien in Chinolylakrylsäure übergeführt werden.) Letztere Säure wird in das Bromhydrat der py-1-Chinolyl-β-brompropionsäure $C_9H_6N.CHBr.CH_2.COOH$, HBr verwandelt, wenn man sie mit 3 Th. bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig im Rohr bei 100° 20 Minuten lang unter Umschütteln digerirt und durch Glaswolle filtrirt, wonach sich das Bromhydrat in harten Krystallen abscheidet. Suspendirt man dieses Salz in Wasser und tröpfelt kalte Sodalösung hinzu (mit der Vorsicht, dass ersteres stets im Ueberschusse ist), so erhält man nach Abfiltriren eines Harzes eine klare Lösung, aus welcher bei 40—50° das Lacton der py-1-Chinolyl-β-oxypropionsäure, $C_9H_6N.CH.CH_2.CO.O$, in weissen, aus feinen Nadeln bestehenden Flocken

sich abscheidet. Letztere lassen sich aus lauem Alkohol umkrystallisiren, schmelzen bei 83° und bilden Salze mit Säuren, z. B. das Pikrat, $C_{18}H_{12}N_4O_9$, in goldgelben Blättchen, das Chlorhydrat, $C_{12}H_{10}NO_2Cl$, in glänzenden Nadeln vom Schmp. 138°. — Trägt man das obengenannte Bromhydrat in siedende Kaliumcarbonatlösung ein, so destillirt mit den Wasserdämpfen ein mit Aether extrahirbares, etwas wasserlösliches, basisches Oel, welches die Salze $C_{22}H_{20}N_2PtCl_6 + 4H_2O$ (orangefarbene Nadeln vom Schmelzpunkt 186—187°) und $C_{11}H_{10}NCl_4Au$ (gelbrothe, bei 158—159° schmelzende Nadeln) bildet,

also aus py-1-Chinolyläthylen, $C_9H_6N.CH:CH_2$, besteht. — Aus einer Lösung des Bromhydrates der Chinolylbrompropionsäure in kaltem Ammoniak scheidet sich allmählich py-1-Chinolyl-β-lactamid $C_9H_6N.CHOH.CH_2.CO.NH_2$ in alkohollöslichen, bei 151 bis 152° schmelzenden Krystallen ab. Kocht man letztere mit Salzsäure, verdampft die Lösung zur Trockne, löst den Rückstand in heissem Wasser und kocht mit Thierkohle, so scheidet das Filtrat im Exsiccator salzsaure py-1-Chinolyl-β-oxypropionsäure, $C_9H_6N.CHOH.CH_2.CO_2H$, HCl, in derben, bei 187—188° schmelzenden Prismen ab, aus welchen folgende Verbindungen bereitet wurden: $C_{24}H_{24}O_6N_2PtCl_6$ in gelbrothen, bei 218° unter Zerfall schmelzenden Prismen; $C_{12}H_{10}NaO_3N$, ein feines Pulver; $C_{12}H_{10}AgO_3N$, eine voluminöse Fällung, aus welcher durch Schwefelwasserstoff die freie Säure, $C_{12}H_{11}NO_3$, in farblosen Prismen vom Schmp. 176° (leicht in Holzgeist, Essigester, Alkohol, nicht in Chloroform, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff, Benzol) erhalten wird. Der Methylester der Säure, $C_{13}H_{13}NO_3$, krystallisirt aus Benzol-Ligroïn in grossen Prismen vom Schmp. 62°. Gabriel.

Die Condensation des Glyoxals mit Malon- und Acetessigester, von Max Polonowsky (*Ann.* 246, 1—32). 1. Malonsäureester (2 Mol.) und Glyoxal (1 Mol.) werden vermischt und mit concentrirter Chlorzinklösung 4—5 Tage stehen gelassen, die entstandene dunkelrothe Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit Aether extrahirt, letzterer durch Schütteln mit Säure von Chlorzink befreit, der Aether verdunstet, aus dem dabei verbliebenen Oel der Malonester mit Dampf abgeblasen und der Rückstand mit Aether extrahirt, getrocknet und in vacuo verdunstet, wobei ein dicker, gelblicher Syrup verbleibt, welcher ein Additionsproduct der beiden Componenten $C_{16}H_{26}O_{10}$, das ist Dioxybutantetracarbonsäureester $(-CH.OH.CH[CO_2C_2H_5]_2)_2$, darstellt. Er lieferte bei der Verseifung mit Basen nur flüssige Producte und wurde deshalb nicht weiter untersucht. — 2. Acetessigester (44 g) und Glyoxal (10 g) werden allmählich mit 100 g einer ganz concentrirten Chlorzinklösung unter Kühlung versetzt, durchgeschüttelt und einige Tage stehen gelassen, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser und Salzsäure dicke, rasch untersinkende Tropfen giebt. Die dunkelrothe Masse wird in Wasser gegossen, mit Aether extrahirt, mit verdünnter Schwefelsäure vom Chlorzink und mit Dampf vom Acetessigester befreit, wobei ein Syrup resultirt, welcher aus einem alkalilöslichen Antheil (A) und einem alkaliunlöslichen Antheil (B) besteht. Aus ersterem (A) wird eine Säure $C_8H_8O_5$ gewonnen, welche höchst wahrscheinlich aufzufassen ist als Methylfurfuran-(Sylvan-)carbonessigsäure:



($= 2C_6H_{10}O_3 + C_2H_2O_2 + H_2O - 2C_2H_6O - C_2H_4O_2$); sie krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 270°, ist schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, wenig in Aether, Benzol etc. löslich, ist eine ausgesprochene Säure, giebt mit Eisenchlorid keine Färbung und liefert folgende Salze: $(NH_4)_2 . C_8H_6O_5 + {}^1/_2 H_2O$ in mikroskopischen Nadeln, $BaC_8H_6O_5 + 2H_2O$ in Nadeln, $Ag_2C_8H_6O_5 + 1H_2O$ krystallinisch; Ester der Säure: $C_8H_6O_5 . (CH_3)_2$ ein gelbes, aromatisches Oel; $C_8H_7O_5 . (CH_3)$ weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 98°; $C_8H_7O_5(C_2H_5)$ Schmelzpunkt 76°; $C_8H_6O_5Ag(CH_3)$ eine schneeweisse Fällung. Die Dicarbonsäure verwandelt sich, wenn sie vorsichtig geschmolzen und dann gelinde bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung erhitzt wird, in Sylvanessigsäure

$$\begin{array}{l} CH_3 . C . O . CCH_2CO_2H \\ \quad\quad\quad \| \quad\quad \| \\ \quad\quad CH - CH \end{array}$$

, welche sich destilliren lässt, bei 137—138° schmilzt, sich in siedendem Wasser löst, von Alkohol leicht, von Aether schwieriger gelöst wird, über 100° in Nadeln sublimirt, ebenso wie die Dicarbonsäure durch Salpetersäure zu Oxal- und Essigsäure oxydirt wird und die Salze $C_7H_7O_3Ag + {}^1/_2H_2O$ (mikrokrystallinisch) und $C_7H_7O_3)_2Ba + 4{}^1/_2H_2O$ (Tafeln, Drusen) bildet. — Der alkaliunlösliche Antheil B (siehe oben), ein Oel, scheidet beim Stehen geringe Mengen einer krystallisirten Substanz (a) ab, während die Hauptmenge als Oel (b) verbleibt. Die Krystalle (a) haben die Zusammensetzung $C_{14}H_{18}O_6$ ($= 2C_6H_8O_3 + C_2H_2O_2 - 2H_2O$), sind in allen Mitteln schwer löslich, schmelzen bei 139° und geben keine definirbaren Producte. Das Oel (b) geht der Hauptmasse nach bei 290—300° über, und ist Sylvancarbon-acetessigester

$$\begin{array}{l} CH_3 . C . O . C . CH(COCH_3) . CO_2C_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad \| \quad\quad \| \\ CO_2C_2H_5 . C \text{ ---- } CH \end{array}$$

$= C_{14}H_{18}O_6$; die Substanz löst sich nicht in Wasser aber in den anderen üblichen Agentien und liefert bei der Behandlung mit alkoholischem Kali Sylvancarbonessigsäure (neben vielen Schmieren). — Verfasser sieht die Annahme eines Furfuranringes bezw. der ätherartigen Bindung des Sauerstoffes in dem Complex C_6H_6O darin begründet, dass der glatte Zerfall der Säure $C_8H_8O_5$ in Kohlensäure und Monocarbonsäure, ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin, Hydroxylamin, Phosphorpentachlorid und Essigsäureanhydrid jede andere Bindungsweise des Sauerstoffatoms ausschliesst. In ihrem Verhalten stellt sich die neue Säure $C_8H_8O_5$ der Carbopyrotritar- und Methronsäure und die Säure $C_7H_8O_3$ der Pyrotritarsäure an die Seite (ohne dass etwa Identität mit denselben vorläge); so wird z. B. Sylvancarbonessigsäure ähnlich der Pyrotritarsäure (*diese Berichte* XVIII, 58) durch Salzsäure bei 200° in Acetonylaceton gespalten. Den Verlauf der Reaction zwischen Glyoxal und Acetessigester und die Beziehungen der er-

haltenen Producte zu den eben erwähnten Isomeren verdeutlicht schliesslich der Verfasser an der Hand von Constitutionsformeln, auf welche verwiesen wird. — Vergleiche hierzu *diese Berichte* XXI, 2499.

Gabriel.

Ueber höhere Homologe der synthetischen Pyridine und Piperidine, von Alphons Jaeckle (*Ann.* 246, 32—52). Vorliegende Arbeit bezweckt, die homologe Reihe der Trialkylpyridine (mit steigenden Alkylen in γ-Stellung) zu vervollständigen, diese in die entsprechenden Piperidine überzuführen und endlich den Einfluss der Vergrösserung der Alkoholradicale auf die Eigenschaften dieser Basen im Allgemeinen und auf die physiologischen Wirkungen im Besonderen zu constatiren. — 1. *Symmetrische Pyridine.* *n*-Propyllutidinhydrodicarbonsäureäther, $C_3H_7 . (CH_3)_2 C_5N . (CO_2C_2H_5)_2 . H_2$, wird nach dem Verfahren von Hantzsch (*diese Berichte* XV, 2912) aus 1 Mol. *n*-Butylaldehyd, 2 Mol. Acetessigester und 1 Mol. Ammoniak in gelblich weissen Prismen vom Schmelzpunkt 118° (aus Alkohol) erhalten und geht (im Gegensatz zum Isopropylderivat, Engelmann *diese Berichte* XIX, 16) durch salpetrige Säure glatt in *n*-Propyllutidindicarbonsäureäther, $C_{16}H_{23}NO_4$, über, welcher ein bei 308° unter 714.5 mm Druck siedendes Oel darstellt ($[C_{16}H_{23}NO_4]_2H_2PtCl_6$, orange Prismen vom Schmelzpunkt 187°). *n*-Propyllutidindicarbonsäure, $C_{12}H_{15}NO_4 + 1H_2O$, tritt in derben, in heissem Wasser leicht löslichen Prismen auf, schmilzt bei 211—212°, wasserfrei aber erst bei 247° und liefert mit Kalk destillirt *n*-Propyllutidin, $C_3H_7 . C_5H_2N . (CH_3)_2$, als farbloses Oel vom Siedepunkt 193—196° unter 718 mm Druck ($[C_{10}H_{15}N]_2H_2PtCl_6$, orange Spiesse vom Schmelzpunkt 185°). — Aus Oenanthol etc. wurde ähnlich bereitet: Hexyllutidinhydrodicarbonsäureäther, $C_6H_{13} . C_5N . (CH_3)_2(CO_2C_2H_5)_2 . H_2$, in Prismen vom Schmelzpunkt 54°; Hexyllutidindicarbonsäureester, ein Oel [$(C_{19}H_{29}NO_4)_2H_2PtCl_6$, orange Blättchen vom Schmelzpunkt 141°], wurde verseift, das rohe Verseifungsproduct durch Kalk in *n*-Hexyllutidin, $C_{13}H_{21}N$, vom Siedepunkt 249—251° bei 718.5 mm Druck verwandelt, dessen Platinsalz in orangen Prismen vom Schmelzpunkt 163° und dessen Silberverbindung $(C_{13}H_{21}N)_2AgNO_3$ in feinen, bei 65° schmelzenden Nadeln auftritt. — 2. *Symmetrische Piperidine* ($CH_3 : CH_3 : R = \alpha : \alpha_1 : \gamma$) werden erhalten, indem man die absolut alkoholische Lösung der Pyridinbase in der Siedehitze allmählich mit der $2^1/_2$fachen Gewichtsmenge metallischen Natriums versetzt und bis zum Verschwinden des Metalls kocht: *s*-Trimethylpiperidin (Copellidin), $C_8H_{17}N$, Siedepunkt 145—148° (721 mm) liefert ein Chlor- und Bromhydrat in Prismen und ein Platinsalz vom Schmelzpunkt 205°. *s*-Parpevolin (Aethyllupetidin), $C_9H_{19}N$, siedet bei 165—167° unter 725 mm Druck (Platinsalz, Bichromat), *s*-Propyllupetidin bei 178—183° unter

718.4 mm Druck (Platinsalz vom Schmelzpunkt 197°), *s-i*-Butyllupetidin bei 196—168° unter 720 mm Druck (Chlorhydrat schmilzt bei 184°) und 3-Hexyllupetidin bei 239—242° unter 715 mm Druck. — 3. Die physiologische Wirkung der oben genannten homologen Reihe der 6 Piperidinbasen zeigt sich 1) in einer Zunahme der Giftigkeit, insofern die letale Dosis (für einen Frosch von ca. 45 g) der Reihe nach 0.02, 0.01, 0.005, 0.003, 0.004 g beträgt; 2) in Lähmungserscheinungen, und zwar nehmen mit steigender Moleculargrösse die anfangs überwiegenden peripheren Lähmungserscheinungen ab, die centralen zu; 3) in einer Degeneration der rothen Blutkörperchen, welche mit steigendem Moleculargewicht abnimmt und bei der Hexylbase ganz verschwindet.

Gabriel.

Ueber die Producte der Einwirkung von Monochlormethyläther auf Natriummalonsäurester, von Clemens Kleber (*Ann.* **246**, 97—114). Zur Darstellung des Monochlormethyläthers (59.5°) setzt man, da die Reaction zwischen Methylätherdampf und Chlorgas (entgegen Friedel) durchaus nicht gefahrlos ist, dem Chlorgas zuvor das gleiche Volumen Kohlensäure hinzu, leitet das Gemenge zur Durchmischung erst durch eine im Dunkeln befindliche, dann, um die Reaction zu bewirken, durch eine belichtete Kühlschlange und darnach durch mehrere Condensationsgefässe. Hat man so 40—50 ccm rohes Product erhalten, so lässt sich die weitere Darstellung beträchtlich beschleunigen, indem man es dauernd mit Methylätherdampf gesättigt hält und Chlorgas hinzuleitet (genaue Beschreibung siehe im Original). — 160 g Malonsäureäther werden mit 23 g Natriumdraht und 1500 g abs. Aether (oder besser Petroläther vom Schmelzpunkt 70—90°) bis zu vollendeter Umsetzung stehen gelassen und dann zu dem entstandenen Brei 80.5 g Chlormethyläther hinzugefügt. Nach beendeter freiwilliger Reaction wird kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, Wasser zur Auflösung des Kochsalzes hinzugesetzt, die ätherische Lösung abgehoben, mit entwässertem Glaubersalz getrocknet, und der Aether verjagt, wobei ein nicht unzersetzt siedendes Oel verbleibt. Letzteres wird mit einer Lösung überschüssigen Natriums in absolutem Alkohol, dann mit etwas Wasser versetzt, wonach sich eine zerfliessliche Salzmasse (A) abscheidet. Die alkoholische Flüssigkeit wird nach völliger Klärung destillirt, wobei fast die Gesammtmenge zwischen 238—243° übergeht. Das farblose Destillat hat die Formel $C_{11}H_{20}O_6$, scheint also aus dem Diäthylester der Dimethoxydimethylmalonsäure, $(CO_2.C_2H_5)_2:C:(CH_2.O.CH_3)_2$, zu bestehen. Dieser wird durch Kalilauge verseift zu Dimethoxydimethylmalonsäure, $C_7H_{12}O_6 = (CO_2H)_2:C:(CH_2.O.CH_3)_2$, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Chloroform löst und langsam erwärmt bei 120°, schnell erhitzt bei 136—138° schmilzt, in

Prismen krystallisirt und schon unterhalb ihres Schmelzpunktes, schnell bei 140°, in Kohlensäure, Holzgeist und Methoxymethacrylsäure, $CO_2H.C:(CH_2)CH_2.O.CH_3$, zerfällt. Diese Säure bildet ein bei 235—240° siedendes Oel, ist mit Wasser mischbar, bildet ein Silbersalz $C_5H_7AgO_3$ (Nadeln) und wird durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 150° in Jodmethyl und Isobuttersäure zerlegt: $CO_2H.C:(CH_2).CH_2.O.CH_3 + 5HJ = CO_2H.CH(CH_3)_2 + H_2O + 4J + CH_3J$. — Die zerfliessliche Salzmasse (A) (siehe oben) wird in Wasser gelöst, bis zum Eintritt der Tropäolinreaction angesäuert, mit Aether von geringen Mengen Dimethoxydimethylmalonsäure befreit, dann neutralisirt und mit Chlorbaryum gefällt. Die weisse getrocknete Fällung versetzt man mit der dem Barytgehalte entsprechenden Schwefelsäuremenge und verdunstet die vom Baryumsulfat filtrirte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, wobei ein Syrup und schliesslich eine porzellanartige Masse hinterbleibt, welche aus Aether als krystallinisches Pulver gewonnen werden kann. Das Product ist augenscheinlich Methendimalonsäure, $CH_2[CH:(COOH)_2]_2$, welche bei 168—170° unter Kohlensäureabgabe schmilzt; sie bildet die Salze $C_7H_4Ba_2O_8 + 2H_2O$ und $C_7H_4Ca_2O_8 + 2H_2O$ als weisse Pulver, $C_7H_4Pb_2O_8 + 2H_2O$ in Flocken und den Ester Tetraäthylester, $C_3H_4(CO_2C_2H_5)_4$, als ein in vacuo bei ca. 240° siedendes Oel. Letzterer lässt sich durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Jodäthyl verwandeln in äthylirten Methendimalonsäureester, $C_{17}H_{28}O_8$, ein in vacuo bei 245—250° siedendes Oel. Die Methandimalonsäure zerfällt beim Erhitzen in $2CO_2$ und $CO_2H.(CH_2)_3.CO_2H$, d. i. Glutarsäure, stimmt somit in ihrem ganzen Verhalten mit der Dicarboxyglutarsäure (Conrad u. Gutzeit, *diese Berichte* XVII, Ref. 135) überein (nur liess sich erstere aus Wasser mittels Aethers nicht ausschütteln). Verfasser formulirt schliesslich den Verlauf der Reaction zwischen Natriummalonester und Chlormethyläther wie folgt: $3CHNa(CO_2C_2H_5)_2 + 3ClCH_2.O.CH_3 = 3NaCl + CH_3OH$ $CH_2.[CH(CO_2C_2H_5)_2]_2 + (CO_2C_2H_5)_2:C:(CH_2.O.CH_3)_2$.

Gabriel.

Ueber Reissert's Pyranilpyroïnsäure, Pyranilpyroïnlacton und Anilbernsteinsäure von Richard Anschütz (*Ann.* 246, 115 bis 123). Verf. formulirt die drei genannten Verbindungen (vergl. *diese Berichte* XXI, 958) wie folgt: $CH_3.\underset{\underset{CH.CO_2H}{\vdots}}{C}.CO.NHC_6H_5$ (= Mesaconanilsäure), $CH_3.\underset{\underset{CH.CO}{\vdots}}{C}.CO\rangle NC_6H_5$ (= Citraconanil und $\underset{\underset{CH_2.CO_2H}{\vdots}}{CO}.CO.NHC_6H_5$ (= Oxanilessigsäure). Dementsprechend werden Dihydropyranilpyroïnsäure und Dihydropyranilpyranilpyroïnlacton aufgefasst als

Brenzweinanilsäure $CH_3 . \underset{\cdot}{C}H . CONHC_6H_5$ und Brenzweinsäureanil
$CH_2 . CO_2H$

$CH_3 . \underset{\cdot}{C}H . CO \diagdown N C_6H_5$. Die Antwort Reissert's (siehe *diese Berichte* XXI, 1942).
$CH_2 . CO \diagup$

Gabriel.

Einiges über Gallussäure und Tannin, von Carl Böttinger (*Ann.* 246, 124—128). Während die Gallussäure mit 1 Mol. Krystallwasser bei der Acetylirung lediglich Triacetylgallussäure liefert, entsteht aus der entwässerten Gallussäure ausserdem ein indifferenter Körper (Pentacetyltannin?). — Selbst das reinste käufliche Tannin ist nach des Verfassers Versuchen keine einheitliche Substanz, sondern es sind ihm kleine Mengen eines echten Gerbstoffes beigemengt.

Gabriel.

Ueber die Synthese von Ketonsäureestern, von Wilhelm Wislicenus (*Ann.* 246, 306—329). Die Ergebnisse vorliegender Abhandlung, welche von der Darstellung des Oxalessigesters und Ketipinsäureesters durch Einwirkung von Natrium bezw. Oxalester sowie von dem Verhalten der genannten Ketonsäureester handelt, sind bereits vom Verfasser (in *diesen Berichten* XIX, 3225; XX, 589) mitgetheilt worden. (Vergl. die folgende Mittheilung.)

Gabriel.

Ueber Methyl- und Aethyloxalessigester von E. Arnold (*Ann.* 246, 329—338). 1) Methyloxalessigester. Den Angaben der Verfasser (*diese Berichte* XX, 3394) über diesen Ester ist folgendes hinzuzufügen. Seine Phenylhydrazinverbindung, $C_{15}H_{20}N_2O_4$, (Blättchen vom Schmelzpunkt 99—100°) zerfällt bei 120° in Alkohol und 1-Phenyl-4-Methyl-5-Pyrazolon-3-Carbonsäureester, $C_{13}H_{14}N_2O_3$, (Nadeln vom Schmelzpunkt 148—149°), aus welchem durch Kali die freie Säure, $C_{11}H_{10}N_2O_3$, (Blättchen vom Schmelzpunkt 220—221°), isolirt werden kann. Methyloxalessigester entsteht nicht blos aus Oxal- und Propionsäureester, sondern lässt sich auch, allerdings in geringer Ausbeute, aus Jodmethyl und Natriumoxalessigester bereiten. 2) Aethyloxalessigester, $C_{10}H_{16}O_5$, wird aus Oxal- und Buttersäureester mittelst Natriums (besser Natriumäthylats) als ein bei 136—138° unter 20 mm siedendes Oel erhalten. (Vergl. auch die vorhergehende und folgende Abhandlung.) Gabriel.

Einwirkung von *i*-Buttersäureester und anderen Estern auf Oxalester, von W. Wislicenus (*Ann.* 246, 339—341). 1) *i*-Buttersäureester wirkt nicht auf Oxalester ein; (vergl. *diese Berichte* XX, 3396). 2) Phenyloxalessigester (*diese Berichte* XX, 591) giebt mit Phenylhydrazin eine bei 69—70° schmelzende, in Nadeln krystallisirende Verbindung $C_{20}H_{22}N_2O_4$. (Vergl. die vorangehende und folgende Abhandlung). Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Oxalestern auf Lactone, von W. Wislicenus (*Ann.* 246, 342—347). Die aus Phtalid und Oxalester mittelst Natriumäthylats darstellbare Verbindung $C_{12}H_{10}O_5$ (vergl. *diese Berichte* XX, 2061) wird als Hydrophtalyloxalester, $CO\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C\end{matrix}\right\}CH.CO.CO_2C_2H_5$ aufgefasst. Der Ester liefert eine Phenylhydrazinverbindung $C_{18}H_{16}N_2O_4$ in Prismen vom Schmp. 157—159° (aus Alkohol), geht mit 2 Mol. Alkali eine neutrale Verbindung ein (Nachweis desselben durch Titration), wird durch Erwärmen mit Alkalilösung in Oxymethylbenzoësäure, Oxalsäure und Alkohol gespalten und von Salpetersäure zu Phtal- und Oxalsäure oxydirt. (Vergl. die vorangehende und folgende Abhandlung.)

Gabriel.

Einwirkung von Essigester auf Phtalsäureester von Wilh. Wislicenus (*Ann.* 246, 347—335). Zur Ergänzung der vorläufigen Mittheilung des Verfassers über diesen Gegenstand (*diese Berichte* XX, 593) diene Folgendes. Die aus den genannten beiden Estern und Natriumäthylat entstehende gelbe Verbindung ist Natrium-Diketohydrindencarbonsäureester, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CNa.CO_2C_2H_5+H_2O$. Aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes fällt durch verdünnte Schwefelsäure der freie Ester, $C_{12}H_{10}O_4$, welcher unter allmählichem Zerfall bei 75—78° schmilzt und sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn löst. Wird aber die angesäuerte Lösung des Natriumsalzes direct mit Aether geschüttelt und mit diesem stehen gelassen, bis sich in ihm Krystalle abzuscheiden beginnen, so erhält man beim Verdunsten des Aethers farblose (nicht gelbe, l. c.) Nadeln von $C_9H_6O_2$. Letztere bestehen aus α-γ-Diketohydrinden, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH_2$ und werden durch Phenylhydrazin in Phenylhydrazin-Diketohydrinden, $C_6H_4<\begin{matrix}C\\CO\end{matrix}\begin{matrix}N_2HC_6H_5\\CO\end{matrix}$, durch Salpetrigsäure in Isonitrosodiketohydrinden, $C_6H_4(CO)_2.C:NOH$, (Blättchen vom Schmp. 197—198°) und durch Brom in Dibromdiketohydrinden, $C_6H_4(CO)_2CBr_2$, (Tafeln vom Schmp. 176—177°) identisch mit der Verbindung Zincke's (in *diesen Berichten* XX, 3216) übergeführt. — Aus der eingangs erwähnten Natriumverbindung und Jodmethyl entsteht bei 120° Methyldiketohydrindencarbonsäureester, $C_6H_4(CO)_2C(CH_3)CO_2C_2H_5$, in alkohollöslichen Prismen vom Schmp. 72—74°. (Vergl. auch die vorangehenden Abhandlungen.)

Gabriel.

Ueber die Constitution der Mesitonsäure von Richard Anschütz und Camille Gillet (*Ann.* **247**, 99—111). Von den beiden Formeln, welche für die Mesitonsäure, ihrer Entstehung aus Mesityloxyd, $(CH_3)_2C.CH.CO.CH_3$, nach in Betracht kommen:

$$\text{I.}\quad CH_3.\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}:CH.\overset{\overset{CO_2H}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}.CH_3 \qquad\qquad \text{II.}\quad CH_3.\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{COOH}{|}}{C}}.CH_2.CO.CH_3$$

hat Pinner (*diese Berichte* XIV, 1070; XV, 576, 586) II zu Gunsten von I verworfen. Verfasser weist dagegen, dass Mesitonsäure der Formel II entsprechend als α-Dimethyllävulinsäure aufzufassen ist, durch folgende Beobachtungen nach:

1) Mesitonsäure, welche bei 74° (nicht 90°, Pinner) schmilzt und bei 138° unter 15 mm Druck siedet, giebt ähnlich der Lävulinsäure mit Phenylhydrazinacetat einen öligen, bald erstarrenden Körper, welcher aus Alkohol in fast farblosen Prismen anschiesst, bei 121.5° schmilzt, aus den Componenten durch Wasseraustritt entstanden ist, also Phenylhydrazonmesitonsäure, $C_{13}H_{18}N_2O_2$, darstellt; sie ist sehr unbeständig und geht beim Kochen mit einigen Tropfen Wasser unter Wasserverlust in einen beständigen Körper, $C_{13}H_{16}N_2O$, (aus Alkohol in Krystallen vom Schmp. 84°) über.

2) Mesitonsäure wird durch Oxydation in Dimethylmalonsäure, $(CH_3)_2:C:(CO_2H)_2$, verwandelt.

3) Durch Reduction mittelst Natriumamalgams geht Mesitonsäure in α-Dimethylvalerolacton, $(CH_3)_2.\underset{\underset{CO}{|}}{C}.CH_2.\underset{\underset{O}{|}}{CH}.CH_3$ über, welches sich mit Aether aus dem Reactionsproduct ausschütteln lässt, bei 52° schmilzt, bei 86° unter 15 mm Druck destillirt, leicht flüchtig ist, lactonartig riecht und gut krystallisirt. — Das bei der Destillation der Mesitonsäure entstehende Lacton vom Sdp. 167° und vom Schmp. 24° (Pinner) ist hiernach α-Dimethyl-α-angelicalacton, $(CH_3)_2.\underset{\underset{CO}{|}}{C}.CH:\underset{\underset{O}{|}}{C}.CH_3$.

Gabriel.

Ueber die Bildung von Diacetyltraubensäuredimethyläther und die Bestimmung seiner Moleculargrösse nach der Methode von Raoult, von Richard Anschütz (*Ann.* **247**, 111—122). Wie Verf. früher mitgetheilt hat, vereinigen sich Links- und Rechts-Weinsäuremethyläther zu Traubensäuremethyläther (*diese Berichte* XVIII, 1397). Er zeigt nun, dass sich auch Links- und Rechts-Weinsäureabkömmlinge, bei denen der Wasserstoff aller vier Hydroxylgruppen durch einwerthige Radicale ersetzt ist, zu den entsprechenden Trauben-

säurederivaten verbinden. Die Versuche wurden angestellt mit den Diacetylweinsäuredimethylestern: die + Modification ist bereits von Pictet (*diese Berichte* XIV, 2790) dargestellt worden; der Diacetyllinksweinsäuredimethylester, vom Verf. bereitet, schmilzt bei 03°, krystallisirt monosymmetrisch, dreht schwach links und vereinigt sich mit Diacetylrechtsweinsäuredimethylester zu Diacetyltraubensäuredimethylester vom Schmp. 86°, welcher mit dem aus Traubensäure bereiteten durchaus identisch ist, und rhombisch krystallisirt. Nach Raoult's Methode, in Eisessigsäure untersucht, zeigte der Diacetyltraubensäuredimethylester die gleiche Molecular-grösse wie der Acetylrechtsweinsäureester, d. h. 262. Gabriel.

Ueber einige Mannitverbindungen, von J. Meunier (*Compt. rend.* 106, 1732—1734). Die Verbindungen von Mannit mit Aldehyden (vgl. *diese Berichte* XXI, Ref. 532), welche den Glycosiden ähnlich durch heisse verdünnte Schwefelsäure wieder in ihre beiden Componenten zerlegt werden, nennt Verf. Mannitoïde. Die Benzaldehydverbindung $C_6H_8O_3 . (C_7H_6O)_3$ wird Tribenzoylmannitoïd genannt. Das Valerylmannitoïd tritt in langen, bei 91° schmelzenden Prismen auf. Gabriel.

Ueber die Asparaginsäuren, von Engel (*Compt. rend.* 106, 1734—1737). Verfasser zeigt, dass die durch Anlagerung von Ammoniak an Maleïnsäure entstehende Asparaginsäure identisch ist mit der aus Ammoniak und Fumarsäure entstehenden: das Product besteht in beiden Fällen aus der inactiven, spaltbaren Modification. Gabriel.

Synthesen mittels des Cyanessigesters. o-Toluyl-, Phenyacetyl-, Cinnamyl- und Dicinnamylcyanessigester, von Alb. Haller (*Compt. rend.* 107, 104—107). (Vgl. *diese Berichte* XXI, Ref. 529). Aus Natriumcyanessigester (in Alkohol suspendirt) und dem Chlorid der *o*-Toluylsäure bezw. der Phenylessigsäure bezw. der Zimmtsäure wurden folgende Verbindungen erhalten: 1) *o*-Toluylcyanessigester $CH_3 . C_6H_4 . CO . CH(CN) . CO_2 . C_2H_5$, Prismen oder Tafeln vom Schmp. 35° 2, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, färbt sich mit Ferrisalzen roth, liefert durch Erhitzen mit Wasser das Keton $C_7H_7 . CO . CH_2 . CN$ und bildet Salze z. B. $(C_{13}H_{12}NO_3)_2Ca$ in Nädelchen. 2) Phenyacetylcyanessigester $C_6H_5 . CH_2 . CO . CH(CN) . CO_2C_2H_5$ ein gelbliches Oel, nicht destillirbar, färbt sich mit Ferrisalzen roth und liefert Salze z. B. $(C_{13}H_{12}NO_3)_2Ba$ in Warzen und $C_{13}H_{12}NO_3Ag$ als weisse Fällung. 3) Cinnamylcyanessigester $C_8H_7CO . CH(CN)CO_2C_2H_5$, gelbliche Nadeln vom Schmp. 104°, löslich in Alkohol, nicht löslich in Wasser, giebt Rothfärbung mit Ferrisalzen; bei seiner Dar-

stellung tritt als alkaliunlösliches Nebenproduct Dicinnamylcyanessigester $(C_8H_7CO)_2 . C(CN) . CO_2C_2H_5$ in gelblichen, seidenglänzenden Nadeln auf. Gabriel.

Ueber die Pimelinsäure aus Menthol, von G. Arth (*Compt. rend.* 107, 107—110). Nach des Verfassers Versuchen ist β-Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$ (Schmp. 86°) aus Menthol entgegen der Annahme von Mehrländer (Inaug.-Diss. Leipzig, Breslau 1887) nicht identisch mit der *n*-Propylbernsteinsäure von Roser und Waltz (Schmp. 91°); während nämlich das Amid der letzteren sich wenig in kaltem Wasser löst, kleine, trübe Kryställchen bildet und unter Zerfall bei 222—223° (uncorr.) schmilzt, löst sich das Amid der β-Pimelinsäure viel leichter in Wasser, schiesst in ziemlich grossen, durchsichtigen Krystallen an und schmilzt bei 191° (uncorr.): hiernach sind die Schlüsse Mehrländer's bezüglich der Constitution des Menthols u. s. w. noch unsicher. Gabriel.

Ueber die Basen aus Leberthran, von Arm. Gautier und L. Mourgues (*Compt. rend.* 107, 110—112). Aus dem hell madeirafarbenen (nicht farblosen) Leberthran (100 k) haben Verfasser durch Extraction mit einer alkoholischen Oxalsäurelösung u. s. w. ein öliges Basengemisch (35—50 g) erhalten, welches bei der Destillation lieferte: Butylamin, Amylamin, Hexylamin, Hydrolutidin (Fraction 198—200°) und feste Basen (Asellin, durch ein schwerlösliches Chlorhydrat, Morrhuin[1]) durch ein schwerlösliches Chloroplatinat ausgezeichnet). Ueberdies wurde im Thran Lecithin und Gaduinsäure[1]) beobachtet: letztere ist eine stickstoffhaltige, mit basischem Charakter ausgestattete Säure. Gabriel.

Ueber die Darstellung von Propylenjodid aus Jodwasserstoff und Allyljodid; Umsetzungen des Propylenjodids, von H. Malbot (*Compt. rend.* 107, 113—115). Nach Simpson soll Allyljodid durch Jodwasserstoff direct in Isopropyljodid übergehen, während Erlenmeyer bei diesem Process eine intermediäre Bildung von Propylenjodid annimmt, welches in Jod und Propylen zerfällt: letzteres wird theils entweichen, theils unter Aufnahme von Jodwasserstoff in *i*-Propyljodid übergehen. Verfasser zeigt nun, dass in der That zunächst viel Propylenjodid entsteht, dass dasselbe jedoch 1) entweder in *i*-Propyljodid ohne Propylenentwicklung übergeht, wenn man nämlich den Jodwasserstoffstrom langsam und unter Kühlung in Allyljodid einleitet, oder 2) in Jod und Propylen ohne Bildung von *i*-Propyljodid zerfällt, wenn man Jodwasserstoff ohne Kühlung und schnell einleitet (Bequeme Darstellung von Propylen). Eine

[1]) von Gadus morrhua.

Mischung von 1 Mol. Allyljodid und 4 Mol. starker Jodwasserstoffsäure liefert nach 24stündigem Stehen in der Kälte, ein Gemisch von Propylen- und *i*-Propyljodid, nach dem Erhitzen auf 100° im Rohr nur *i*-Propyljodid. — Bei der Einwirkung von Jod und Phosphor selbst auf trockenes Glycerin entsteht stets Propylenjodid. Gabriel.

Einwirkung des Ammoniaks auf Epichlorhydrin, von Ad. Fauconnier (*Compt. rend.* 107, 115—117). Epichlorhydrin wird 3 mal mit Ammoniak gesättigt und zwar nach jedesmaliger Absättigung im verschlossenen Gefäss 24 Stunden stehen gelassen. Erst beim vierten Absättigen erhitzt sich die Masse und zwar so stark, dass man, um eine Verkohlung zu verhüten, stark abkühlen muss. Hierauf scheiden sich nach 5—6 Tagen aus der zähgewordenen Masse mikroskopische, abgestumpfte Octaëder ab, welche abgesogen, mit verdünntem Alkohol gewaschen und in dünner Essigsäure gelöst werden; aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung setzen sich nach einigen Stunden die nämlichen Krystalle ab. Sie schmelzen bei 92—93°, bestehen aus Trichloroxypropylamin $(C_3H_5Cl.OH)_3N$, verwandeln sich in wässriger oder alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erhitzt in einen unkrystallisirbaren Syrup, bilden meist unkrystallisirbare Salze, liefern mit Salzsäure im Vacuum verdunstet ein Chlorhydrat $C_9H_{18}Cl_3O_3N.HCl$ in Krystallwarzen vom Schmelzpunkt 173° und geben in essigsaurer Lösung mit Natriumphosphormolybat, -phosphorwolframat, -pikrat u. s. w. Fällungen. Gabriel.

Untersuchung über die Oxydation des Eiweisses mit Kaliumpermanganat [II. Abhdg.] von Richard Maly (*Monatsh. f. Chem.* 9, 255—283). Verf. hat in seiner ersten Mittheilung (*diese Berichte* XVIII, Ref. 284) das aus Eiweiss erhaltene Oxydationsproduct, die Oxyprotsulfonsäure beschrieben, welche den ganzen ungespaltenen Eiweisscomplex enthält und sich vom Eiweiss nur dadurch unterscheidet, dass der Schwefel darin in oxydirtem Zustande enthalten ist. In der vorliegenden Abhandlung zeigt er, dass sowohl aus dieser Säure, wie aus dem Eiweiss selber durch weitere Oxydation mit Permanganat in der Kälte eine neue Säure, die Peroxyprotsäure, gewonnen wird, welche gleichfalls als oxydirtes und ungespaltenes Eiweiss anzusehen ist, wie aus folgender Uebersicht erhellt:

	Eiweiss	Oxyprotsulfosäure	Peroxyprotsäure
C	52.98	51.21	46.22 pCt.
H	7.09	6.89	6.43 »
N	15.70	14.59	12.30 »
S	1.82	1.77	0.96 »
O	22.41	25.54	34.09 »

(Der unverhältnissmässig niedrige Schwefelgehalt der letzteren Säure erklärt sich durch die Annahme, dass im Eiweiss 2 At. Schwefel ent-

halten sind, von denen eins bei der Oxydation austritt). Dass zwischen Peroxyprotsäure und Eiweiss noch enge Beziehungen bestehen, zeigen folgende Beobachtungen: sie giebt Biuretreaction, ist schwefelhaltig, enthält noch die aromatische Gruppe (vgl. I. Mitthlg.), enthält C : N im Verhältniss, wie sie im Eiweiss enthalten sind, liefert mit Basen gespalten zum Theil noch die Zersetzungsproducte des Eiweisses, zum Theil deren höhere Oxyde; dagegen fehlt der Säure die Coagulirbarkeit und die Fällbarkeit durch die meisten Alkaloïd- und Eiweissreagentien, denn nur Quecksilberoxydsalze und Millon's Reagens geben Niederschläge. Zur Isolirung der Säure wurde sie ins Blei- oder Quecksilbersalz übergeführt, dies zerlegt, ins Barytsalz verwandelt und letzteres (amorph und pflasterartig) durch Alkohol fractionirt gefällt. Das Barytsalz zeigt, (A) aus der Bleizuckerfällung, (B) aus der Bleiessigfällung, (C) aus der Quecksilberfällung bereitet, folgende Zusammensetzung:

	(A)	(B)	(C)
Ba	33.06	32.79	29.51 pCt.
C	29.56	29.65	30.30 »
H	3.90	3.84	3.95 »
N	7.10	7.33	8.43 »
S	0.70	0.80	0.81 »

Die freie Säure hinterbleibt, wenn man das Barytsalz zerlegt und die Lösung im Vacuum eindunstet, als farbloser Syrup und wird durch Zusatz von Alkohol resp. Aetheralkohol als farbloses, lockeres, zerreibliches Pulver gewonnen; letzteres reagirt stark sauer, zerlegt Carbonate unter Schäumen, ist etwas hygroskopisch, in Wasser in jedem Verhältniss löslich, auch in schwächerem Alkohol löslich und schmilzt beim Erhitzen unter Bräunung und Entwicklung des Geruchs nach verbranntem Eiweiss. Durch Digestion mit Barytwasser bei 300° wird die Peroxyprotsäure zerlegt; folgende Spaltungsproducte liessen sich nachweisen: Ammoniak, Oxalsäure (24%), Schwefligsäure, Isoglycerinsäure, Pyrrol (Spur), Glutaminsäure, Leucin, Amidovaleriansäure, Benzoesäure, Ameisensäure. — Die Isoglycerinsäure wurde als Barytsalz, $C_3H_5baO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (feine Nadeln oder wawellitartige Krystalle) analysirt, welches bei 100° das Krystallwasser und bei 200° noch ein weiteres Mol. Wasser verlor. Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Citraconsäure auf die Naphtylamine, von Th. Morawski und M. Gläser (*Monatsh. f. Chem.* 9, 284—295). Citraconsaures α-Naphtylamin, $C_5H_6O_4 . C_{10}H_7 . NH_2$, wird in farblosen, bei 99° schmelzenden Krystallen erhalten beim Zusammengiessen der benzolischen (mit etwas Alkohol versetzten) Lösungen der Componenten. Das entspr. β-Naphtylaminsalz krystallisirt beim Verdunsten der alkoholischen Lösung und schiesst aus

Aceton in honiggelben Nadeln an, welche bei 173—174° unter Wasserabgabe schmelzen, wobei sie in Citracon-β-naphtil, $C_5H_4O_2 . N . C_{10}H_7$, übergehen. Letzteres bildet schwachgelbe Nadeln und schmilzt bei 110°; am bequemsten erhält man es durch Zusammenschmelzen der Componenten bei 170—180°. Auf demselben Wege (und zwar bei 140—150°) entsteht Citracon-α-naphtil in gelben, rhombischen Blättchen vom Schmp. 142—143°. Wird die eisessigsaure Lösung der Naphtile mit 2 Mol. Brom versetzt, so entsteht Bromcitracon-α-bromnaphtil resp. Bromcitracon-β-bromnaphtil. Ersteres krystallisirt aus Aceton in schwach gelben, monosymmetrischen Säulen vom Schmp. 199°, letzteres in gelben Nädelchen vom Schmp. 181°. Mit kochender Kalilauge lieferte jenes Brom-α-naphtylamin vom Schmp. 102° (nicht 94°; Rother, *diese Berichte* IV, 850), dieses Brom-β-naphtylamin vom Schmp. 74—79° (nicht 63°, Cosiner, *ebend.* XIV, 59); beide Bromnaphtylamine sind mit Wasserdampf flüchtig. Gabriel.

Ueber Darstellung von Phenoldithiocarbonsäuren, von E. Lippmann und F. Fleissner (*Monatsh. f. Chem.* 9, 296—307). Bekanntlich wird Kohlensäure von Phenolnatrium unter Bildung von Oxybenzoësäuren aufgenommen (Kolbe, Schmitt), und aus mehrwerthigen Phenolen kann man durch Erhitzen mit Ammoniumcarbonat unter Druck (Senhofer und Brunner) oder mit Kaliumhydrocarbonat bei Atmosphärendruck (W. Will, *ebend.* 18, 1323; v. Kostanecki *ebend.* 1985) die entsprechenden Oxycarbonsäuren bereiten. Verfasser hat nun versucht unter Benutzung des Schwefelkohlenstoffs statt der Kohlensäure die entsprechenden Phenoldithiocarbonsäure darzustellen. Dabei ergab sich zunächst, dass *o*-Oxychinolinkalium mit Schwefelkohlenstoff selbst bei 150° nicht reagirt, dass auch nicht nach Zusatz von Wasser wohl aber bei Anwesenheit von Alkohol die gewünschte Einwirkung stattfindet. Da nun letzterenfalls zunächst freies Oxychinolin und Kaliumxanthogenat $C_2H_5 . O . CS_2K$ entsteht, so wurde in der Folge statt Schwefelkohlenstoffs dieses Kaliumsalz direct angewendet. — Dithiooxychinolincarbonsäure $C_{10}H_7NOS_2$ entsteht, wenn man 80 g *o*-Oxychinolin mit 90 g Kaliumxanthogenat mit Alkohol zu einem Brei verrührt und in einer verschlossenen Flasche 24 Stunden im Wasserbade erhitzt. Die erwärmte Masse wird abfiltrirt, der Niederschlag mit Alkohol gewaschen, in heisses Wasser gebracht und mit verdünnter heisser Salzsäure zersetzt, wobei die neue Säure ungelöst bleibt. Durch das Baryumsalz gereinigt ist sie braungelb, krystallinisch, löst sich mit rother Farbe in Alkalien, schmilzt unter Zerfall bei 180°, ist in den üblichen Mitteln nur wenig löslich und bildet ein Ammoniumsalz in mikroskopischen Kryställchen. Durch Oxydation mit Chamäleon geht die Säure in Chinolinsäure

über (enthält also die CS_2H-Gruppe im Benzolring) und wird beim Kochen der Lösung ihres Alkalisalzes mit Sublimat (oder Kalilauge) entschwefelt zu einer neuen Oxychinolincarbonsäure $C_{10}H_7NO_3$, welche in seidenglänzenden Nadeln krystallisirt, bei 256° in CO_2 und Oxychinolin zerfällt, mit 1 Mol. Wasser krystallisirt und bei 110° wasserfrei wird. Sie bildet die Salze: $C_{10}H_7NO_3 . HCl + 2^1/_2 H_2O$, (feine Nadeln, rhombisch); $C_{10}H_6NO_3K$ (gelbliche, verfilzte Nadeln); $(C_{10}H_6NO_3)_2Ba$; $C_{10}H_6NO_3Ag$ (amorph', beim Erhitzen krystallinisch); $(C_{10}H_6NO_3)_2Hg + HgCl_2$ (gelb, krystallinisch); $(C_{10}H_7NO_3)_2H_2PtCl_6 + 4H_2O$ (krystallinisch, durch Wasser zersetzlich). Die Säure wird durch Zinn und Salzsäure zu Tetrahydrooxychinolincarbonsäure, $C_{10}H_{11}NO_3$ reducirt, einem krystallinischen, bei 222° unter Zerfall schmelzenden Pulver, welches sich allmählich violett und mit Eisenvitriol intensiv roth färbt und das Salz $C_{10}H_{11}NO_3 . HCl$ (Nadeln) bildet. — Dithioresorcincarbonsäure $(OH)_2C_6H_3 . CS_2H$ wird analog der vorhergehenden Dithiosäure erhalten, stellt hellgelbe, bei 131° schmelzende Nadeln dar und geht beim Erhitzen mit starker Kalilauge in eine Säure $C_7H_6O_4 + 1^1/_2 H_2O$ über, welche im offenen Rohr bei 200° sich zu zersetzen beginnt, im geschlossenen Rohr bei 216° schmilzt, aus heissem Wasser umkrystallisirbar ist und wahrscheinlich ein Gemisch zweier Dioxybenzoësäuren darstellt.

Gabriel.

Ueber die Darstellung von *n*-Valerian- und Dipropylessigsäure aus Malonsäureäthylester und die Löslichkeit einiger Salze derselben, von Ernst Fürth (*Monatsh. f. Chem.* 9, 308—322.) Im Anschluss an die Arbeit Sedlitzki's (*diese Berichte* XX, Ref. 722) über Salze zweier isomerer Valeriansäuren hat Verfasser die Löslichkeit einiger *n*-Valeriate untersucht. Zur Darstellung der Säure lässt man (analog der Daimler'schen Vorschrift; *diese Berichte* XX, 203) *n*-Propyljodid, Malonester und Zink nach der Gleichung $CH_2(CO_2C_2H_5)_2 + 2C_3H_7J + Zn = ZnJ_2 + C_3H_8 + CH(C_3H_7)(CO_2C_2H_5)_2$ auf einander wirken. Die Reaction ist in 8—10 Stunden auf dem Wasserbade beendet, dann wird mit Wasser und Salzsäure versetzt, und die Oelschicht, in welchem Propylmalonester enthalten ist, abgehoben; er siedet, noch unrein, bei 218—225° und giebt aber durch Verseifung mit alkoholischem Kali reine Propylmalonsäure, wenn man das Product von Alkohol befreit, mit Salzsäure neutralisirt, mit Chlorcalcium versetzt und die entstandene Fällung von unreinem Calciumpropylmalonat nach dem Auswaschen in Salzsäure löst, wobei meist etwas Dipropylmalonsäure (siehe unten) auf dem Filter verbleibt; die saure Lösung giebt beim Ausschütteln mit Aether einen alsbald erstarrenden Syrup, welcher beim Umkrystallisiren aus Benzol schmale, bei 90° schmelzende Tafeln von Propylmalonsäure liefert. Letztere zerfällt bei 180° in Kohlensäure und *n*-Valeriansäure vom Sdp. 186—186.4° unter

750 mm Druck; ihre Salze zeigen folgende Löslichkeit (in 100 Thl. Wasser):

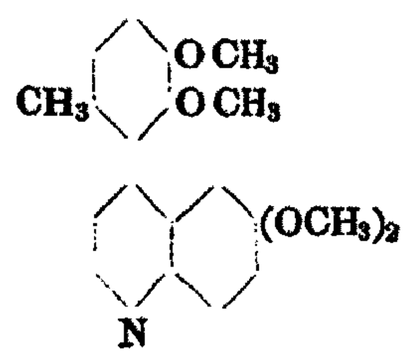
Silbersalz: $0.2294 + 0.002668\,(t - 0.3) + 0.00004543\,(t - 0.3)^2$;
Kochsalz: $10.238 + 0.07643\,(t - 0.3) + 0.0006293\,(t - 0.3)^2$;
Barytsalz: $21.658 + 0.12348\,(t - 0.3) + 0.001767\,(t - 0.3)^2$.

Die bei der Darstellung der Propylmalonsäure auftretende Dipropylmalonsäure wird zweckmässiger aus 1 Mol. Malonester und 4 Mol. Propyljodid mit überschüssigem Zink auf analogem Wege wie die Monopropylverbindung gewonnen; der zunächst entstehende Dipropylmalonester siedet bei 248—250°, und liefert bei der Verseifung die freie Säure $C_9H_{16}O_4$, welche aus Chloroform in weissen, bei 158° schmelzenden Krystallkörnern anschiesst. Die Säure zerfällt bei 180—200° allmählich glatt in Kohlensäure und Dipropylessigsäure (Sdp. 218—220°), deren Salze folgende Löslichkeit in 100 Thl. Wasser zeigen: Silbersalz bei 11.7° (72°) 0.1231 (0.1904); Kalksalz: $9.530 - 0.12516\,(t - 0.3) + 0.0003358\,(t - 0.3)^2$. (Eine beigegebene Tafel enthält die Löslickkeitscurven der genannten Salze).

Gabriel.

Ueber das Cubebin (II. Abhandlung), von C. Pomeranz (*Monatsh. f. Chem.* 9, 323—326.) Da bei der Oxydation des Cubebins Piperonylsäure $CH_2:O_2:C_6H_3.CO_2H$ entsteht, ist ihm in der I. Mittheilung (*diese Berichte* XX, Ref. 719) die Formel $CH_2:O_2:C_6H_3.C_3H_5O$ ertheilt worden. Verfasser zeigt nunmehr, dass der Sauerstoff in der Seitenkette C_3H_5O als Hydroxyl enthalten; das Cubebin also ein einwerthiger Alkohol ist. Durch Erhitzen mit Benzoylchlorid wird es nämlich in ein Benzoylderivat $C_{17}H_{14}O_4$ (seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 147.5°) verwandelt, dem mithin die Formel $CH_2:O_2:C_6H_3.C_3H_4.O.C_7H_7O$ zukommt. Bei einem Versuch das Cubebin $C_{10}H_{10}O_3$ nach der Liebermannschen Methode zu acetyliren, war früher eine Substanz $C_{20}H_{18}O_5$ ($= 2\,C_{10}H_{10}O_3 - H_2O$) vom Schmp. 78° erhalten worden: diese ist also als Cubebinäther $(CH_2:O_2.C_6H_3.C_3H_4.)_2O$ aufzufassen. Gabriel.

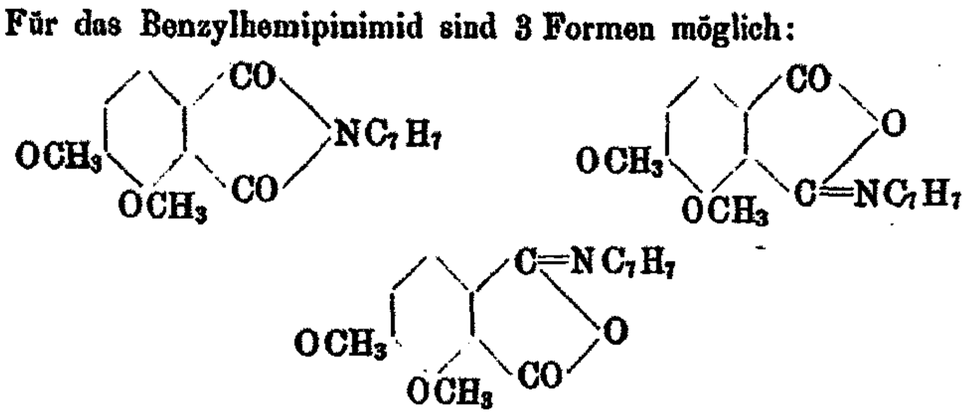
Untersuchungen über Papaverin (VI. Abhdlg.) von Guido Goldschmiedt (*Monatsh. f. Chem.* 9, 327—348). Um die Stellung der beiden (eingeklammerten) Methoxyle in der vom Verfasser aufgestellten Papaverinformel (*diese Berichte* XIX, Ref. 143 und 759, XX, 720)



einwurfsfrei zu ermitteln, hat Verfasser Halogenalkyladditionsproducte des Alkaloïds mit Chamäleon oxydirt. Hierbei ergab sich, wie vorgreifend erwähnt werden soll, einerseits, dass die fraglichen Methoxyle den früheren Beobachtungen entsprechend, benachbart sind, andererseits dass das Papaverin ein Isochinolinderivat (nicht Chinolinderivat) ist, so dass die obige Formel und eine Anzahl der früher aufgestellten abzuändern sind (vergl. auch die folgende Abhdlg.).

Oxydation von Halogenalkyladditionsproducten des Papaverins. Papaverinbenzylchlorid (30 g), welches aus den Componenten durch Erhitzen in einem mit siedendem Toluol geheizten Bade dargestellt war, wird mit 100 g Chamäleon in 2 procentiger Lösung bei 40—45° allmählich versetzt: im Filtrat des Reactionsproductes kann Benzoë-, Veratrum- und Oxalsäure nachgewiesen werden; die abfiltrirte manganhaltige Fällung hinterlässt, wenn man das Mangan mit wässeriger Schwefligsäure auflöst, einen organischen Rückstand. Aus letzterem wird zunächst mit Salzsäure Papaveraldin und dann mit Alkohol A) eine bei 150° schmelzende leichtlösliche, B) eine ziemlich schwerlösliche vom Schmp. 225° und C) eine über 240° schmelzende (nicht rein erhältliche) Substanz gewonnen. A besteht aus Benzylpapaveraldinammoniumoxyd oder -hydroxyd ($C_{20}H_{19}NO_5 . C_7H_7)_2O$ oder $C_{20}H_{19}NO_5 . (C_7H_7)OH$, bildet feine, weisse Nädelchen, schmilzt gereinigt bei 153—154°, ist schwer in Aether, leicht in den üblichen Mitteln löslich und wird durch concentrirte Salzsäure unter Abspaltung von Papaveraldin zerlegt. B krystallisirt in schwachgelblichen, sublimirbaren Nadeln, hat die Formel $C_{17}H_{15}NO_4$ und besteht aus Benzylhemipinisoimid $(OCH_3)_2 : C_6H_2 : C_2O_2 : NC_7H_7$ [1]). Letzteres liefert nämlich, wenn man es kurze Zeit mit verdünnter Kalilauge kocht, unter Aufnahme von H_2O eine Säure Benzylhemipinaminsäure $(CH_3O)_2C_6H_2 : (CO_2H.)CONH C_7H_7$, (welche aus Alkohol in verfilzten Kryställchen anschiesst und beim Erhitzen sich in das Imid zurückverwandelt) und zerfällt beim

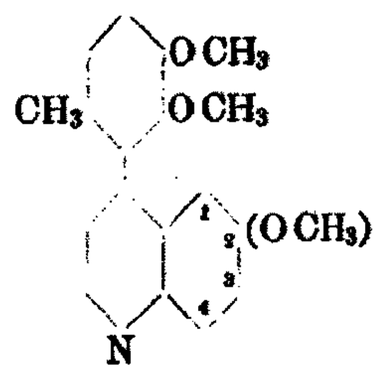
[1]) Für das Benzylhemipinimid sind 3 Formen möglich:



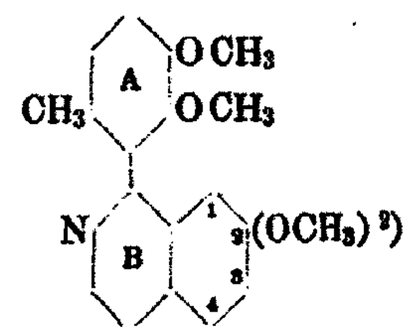
Verfasser nennt die vorliegende Verbindung Benzylhemipinisoimid, weil sie voraussichtlich ein Derivat des von ihm beschriebenen Hemipinisoimids aus Papaverin (*diese Berichte* XX, Ref. 720) ist.

längeren Kochen mit Kalilauge in Benzylamin und Hemipinsäure[1]) $(CH_3O)_{1.2}C_6H_2(CO_2H)_{3.4}$. — Dieser Verlauf der Oxydation des Benzylchloridpapaverins lässt sich nicht vereinen mit der älteren Constitutionsformel des Papaverins (I), wird aber verständlich, wenn man annimmt, dass letzterem nicht Chinolin sondern Isochinolin zu Grunde liegt, wie es z. B. Formel II ausdrückt:

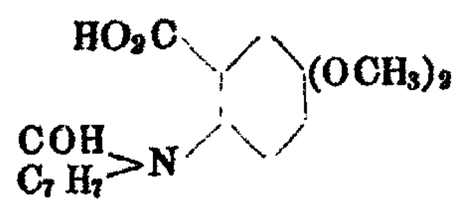
I.



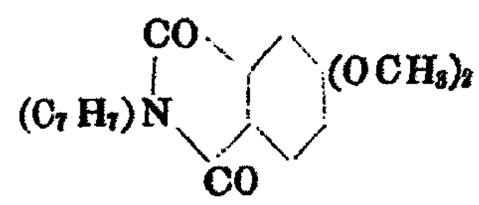
II.



Das Benzylchloridadditionsproduct eines Körpers von der Formel I müsste nämlich nach den Erfahrungen von Claus (*diese Berichte* XVI, 1284) zu einem Anthranilsäurederivate



oxydirt werden; während das Benzylchloridadditionsproduct eines Körpers von der Formel II begreiflicherweise einen Hemipinsäureabkömmling



liefern wird. Letzteres ist, wie oben gezeigt, der Fall, mithin Papaverin ein Isochinolinderivat. In Uebereinstimmung mit dieser neuen Formel liess sich erweisen, dass das aus Papaverin dargestellte sogenannte Dimethoxylchinolin (*diese Berichte* XX, Ref. 721) in Wirklichkeit Dimethoxylylisochinolin  ist, da es bei der

[1]) Analog der Benzylverbindung verhält sich das Aethylhemipinisoimid (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 226—227°) gegen Kalilauge, insofern es durch kürzere Einwirkung in Aethylhemipinaminsäure verwandelt, durch längere Einwirkung in Aethylamin und Hemipinsäure gespalten wird.

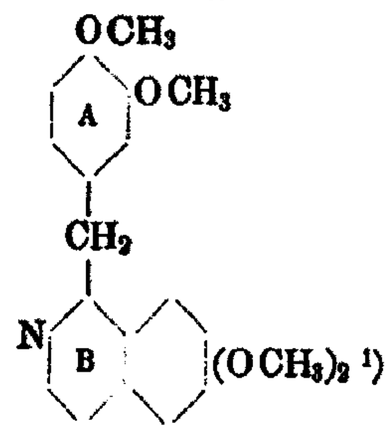
[2]) Die eingeklammerten Methoxylgruppen sind benachbart und stehen entweder bei 1.2 oder bei 3.4, da aus dem Papaverin Hemipinsäure ($CH_3O : CO_2H : OCH_3 : OCH_3$ = 1.2, 3.4) entsteht.

Oxydation Hemipinsäure $C_6H_2(OCH_3)_2(CO_2H)_2$ und Cinchomeronsäure (= $\beta\gamma$-Pyridindicarbonsäure) liefert. — Ueber die wahrscheinlichste Structur des Papaverins und seiner Derivate vergl. die folgende Abhandlung.

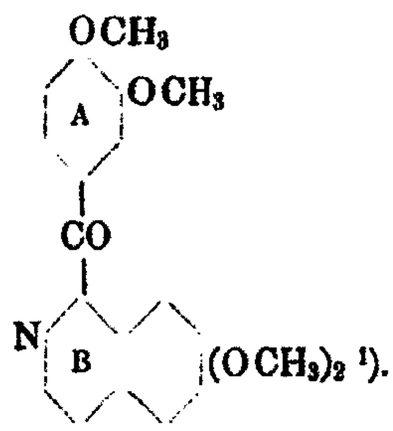
Gabriel.

Untersuchungen über Papaverin (VII. Abhdlg.) von Guido Goldschmiedt (*Monatsh. f. Chem.* 9, 349—360). Nachdem durch vorangehende Abhandlung das Papaverin als Isochinolinabkömmling erkannt worden ist, erscheint es zweckmässig, anzunehmen, dass die Verknüpfung der Kerne A und B (siehe vorang. Abhdlg.) nicht eine directe ist, sondern durch den Kohlenstoff einer Seitenkette bewirkt wird, wie es folgende Formel ausdrückt:

III.



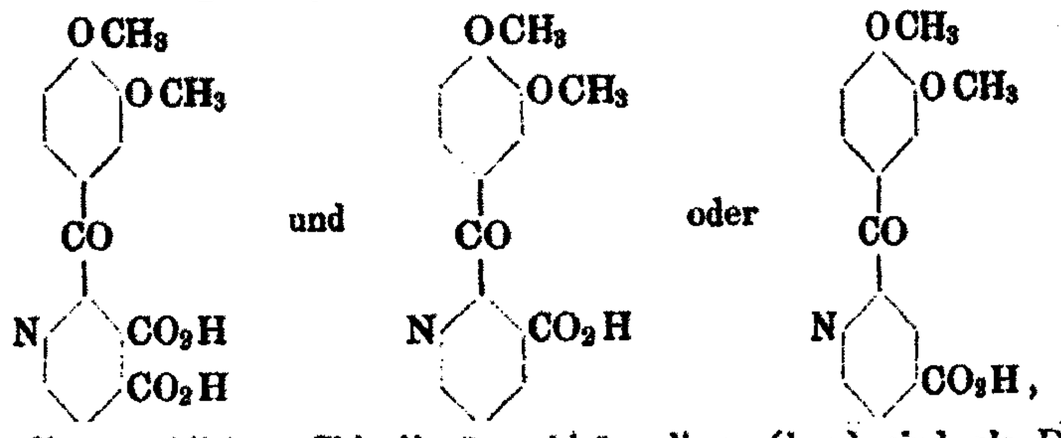
Eine derartige Verknüpfung von A mit B war, solange Papaverin als Chinolinabkömmling aufgefasst wurde, nicht annehmbar, da alsdann das Auftreten von Hemipin- und α-Pyridintricarbonsäure als gleichzeitig entstehende Oxydationsproducte nicht möglich gewesen wäre. Unter Zugrundelegung der Formel III für Papaverin ist nunmehr das Papaveraldin nicht mehr als Aldehyd, sondern als Keton aufzufassen:



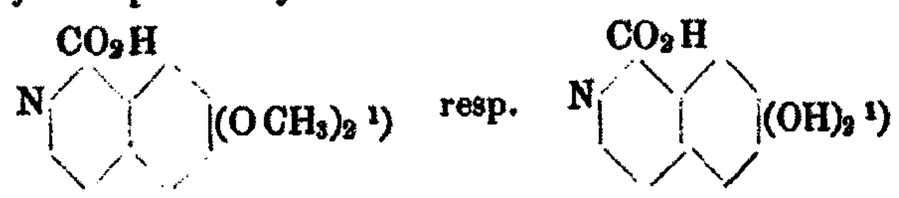
Mit dieser Constitution lässt sich die früher schwer zu erklärende Spaltung des Körpers durch Kali in Veratrumsäure und Dimethoxyl-

[1]) Für die Stellung der eingeklammerten Methoxyle dieser Formel und der folgenden gilt das in vorangehender Fussnote Gesagte.

isochinolin leicht vereinbaren. — Für die Papaverinsäure und Pyropapaverinsäure gelten jetzt die Formeln



und die angeblichen Chinolinsäureabkömmlinge (l. c.) sind als Dimethoxyl- resp. Dioxyisochinolincarbonsäure



anzusprechen. Gabriel.

Ueber die Oxydation des β-Naphtols zu o-Zimmtcarbonsäure, von Edmund Ehrlich und Rudolf Benedikt (*Monatsh. f. Chem.* 9, 527—532). Veranlasst durch die Publication von Henriques (*diese Berichte* XXI, 1607), nach welcher sowohl α- wie β-Naphtol durch Chamäleon zu o-Carboxyphenylglyoxylsäure $C_6H_4(CO_2H)(COCO_2H)$ oxydirt werden können, theilen die Verfasser mit, dass sie bei noch gemässigterer Oxydation des β-Naphtols zur o-Zimmtcarbonsäure $C_6H_4(CO_2H).(CH:CH.CO_2H)$, also einer Säure, welche noch sämmtliche Kohlenstoffatome des Naphtols enthält, gelangt sind. Die Oxydation wird in der Weise vorgenommen, dass man zu einer Lösung von 30 g β-Naphtol und 30 g Kali in 1 L Wasser sehr langsam eine Lösung von 50 g Chamäleon in 1 L Wasser einfliessen lässt. Die o-Zimmtcarbonsäure tritt in einer Ausbeute von 6.5 pCt. des Naphtols auf, schmilzt bei 183—184° (nicht 173—175°) und zeigt im Uebrigen die von Gabriel und Michael (*diese Berichte* X, 2200) angegebenen Eigenschaften. Gabriel.

Ueber die Amide der Kohlensäure im weitesten Sinne des Wortes, von F. Emich (*Monatsh. f. Chem.* 9, 378—394). Als »Amide der Kohlensäure« haben Lossen und Schieferdecker Körper bezeichnet, deren Bildung resp. Zerfall durch die Gleichung $mCO_2 + nNH_3 = C_mH_{3n-2p}N_nO_{2m-p+p}H_2O$ gegeben werden kann. — Unter den Producten der Einwirkung von Kohlensäure (resp. Kohlenoxy-

---

1) Für die Stellung der eingeklammerten Methoxyle resp. Hydroxyle dieser Formel gilt das in vorangehender Fussnote Gesagte.

chlorid oder Kohlensäureester) auf Ammoniak (ev. Natriumamid) sind nachgewiesen: Carbaminsäure*, Harnstoff*, Cyanamid, Guanidin*, Cyanursäure* und Melanurensäure*; wahrscheinlich entstehen dabei noch viele andere Substanzen, welche man zwar bisher noch nicht aus CO_2 und NH_3, jedoch aus den genannten sechs Producten durch Reactionen, die in Zu- oder Austritt von CO_2, NH_3 oder H_2O bestehen, gewinnen und demgemäss noch als Amide der Kohlensäure auffassen kann; diese Substanzen sind Cyansäure*, Cyamelid*, Biuret, Carbonyldibiuret*, Dicyandiamidin, Carbonyldiharnstoff*, Biuretdicyanamid, Dicyandiamid, Amidodicyansäure, Biguanid, Melam, Mellon, Cyanilsäure, Mellonwasserstoff, Cyamelursäure, Cyanamidokohlensäure, Melamin, Ammelin. Ebendahin gehören ferner Klason's Melem und Diamidocyanursäure (Weddige). Ist hiernach für die angeführten Körper das erste Lossen-Schieferdecker'sche Kennzeichen, die Bildung aus Kohlensäure und Ammoniak unter Wasseraustritt dargethan, so bleibt noch der Nachweis des zweiten: Zerfall in Kohlensäure und Ammoniak unter Wasseraufnahme; eine solcher ist für die mit * versehenen Körper bereits von älteren Autoren, für die übrigen[1]) durch vorliegende Untersuchung nachgewiesen worden. Die Spaltung wird am leichtesten durch Abdampfen mit mässig verdünnter Schwefelsäure im offenen Kolben und länger andauerndes Erhitzen nahezu bis zum Siedepunkt der concentrirten Säure erreicht, wobei keine wesentliche Bräunung eintritt, wie es bei einer glatten Zerlegung in Kohlensäure und Ammoniak der Fall sein soll. — Bei einer Anzahl der genannten Substanzen wurde die nämliche glatte Zerlegung auch durch Digestion mit Kalilauge (bei 300°) erreicht. — Körper, welche einem der »Amide der Kohlensäure« nur isomer sind, ohne mit ihnen in dem oben angegebenen Zusammenhange zu stehen, z. B. Fulminursäure, Knallsäure, Isuretin, zerfallen nicht glatt in Kohlensäure und Ammoniak. Gabriel.

Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Harnstoff, von Carl von Kutschig (*Monatsh. f. Chem.* 9, 406—413). 1 Theil Harnstoff wird mit 2 Theilen Phosphorpentasulfid innig vermischt und im Kolben auf dem Wasserbade erhitzt mit der Vorsicht, dass auch der Kolbenhals warm bleibt. Nach 20—30 Minuten ist die Reaction beendet und das Gefäss bis zum Halse mit einer blasigen Masse erfüllt. Diese wird mit Wasser übergossen, nach dem Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung filtrirt, das Filtrat eingedampft, wonach zunächst Ammoniumphosphat, später eine neue Substanz auskrystallisirt. Letztere wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, tritt in monosymmetrischen Krystallen auf, ist ziemlich leicht in Wasser,

[1]) Nur Cyanamidokohlensäure, da sie leicht in Cyanamid, und Cyanilsäure, da sie leicht in Cyanursäure übergeht, wurden nicht erst untersucht.

schwer in Alkohol löslich, reagirt sauer, hat die Formel $C_2H_8N_3PS_2O_2$, bildet die Silbersalze $C_2H_7N_3AgPS_2O_2$ (in essigsaurer Lösung) und $C_2H_5Ag_3N_3PS_2O_2$ (in ammoniakalischer Lösung) und giebt bei der Behandlung mit Bromlauge nur eines der 3 Atome Stickstoff ab. Durch Behandlung mit aufgeschlämmtem Bleioxyd oder mit kochender Salzsäure wird die Substanz in Biuret und Phosphorsäure (und etwas Ammoniak) zerlegt, offenbar nach der Gleichung: $C_2H_8N_3PS_2O_2 + 2H_2O + O_2 = C_2H_5N_3O_2 + H_3PO_4 + 2H_2S$. Beim Kochen der Substanz mit Salzsäure im Kohlensäurestrom erhält man eine Lösung, welche die Reactionen der unterphosphorigen Säure zeigt, deren Entstehung wie folgt wiedergegeben wäre: $C_2H_8N_3PS_2O_2 + 2H_2O = C_2H_5N_3O_2 + H_3PO_2 + 2H_2S$. Die Substanz ist wahrscheinlich $NH_2.CO.NH.CO.S.PH.SNH_4$, d. i. ein Biuret- oder Allophansäureabkömmling. Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Anilin auf Chinonphenylimid und Diphenyl-*p*-azophenylen. Synthese des Dianilidochinonanils und des Azophenins, von Ernst v. Bandrowski (*Monatsh. f. Chem.* 9, 414—420). Im Hinblick auf die früher (*diese Berichte* XXI, Ref. 434) beschriebene Bildungsweise des Chinonphenylimids und Diphenyl-*p*-azophenylens hat Verf. geprüft, ob diese Körper ein dem Chinon analoges Verhalten gegen Anilin zeigen. Dies ist in der That der Fall; Chinon und Anilin reagiren nämlich, wie bekannt, nach der Gleichung: $3C_6H_4O_2 + 2C_6H_7N = C_6H_2O_2.(NHC_6H_5)_2$ (Chinondianilid) $+ C_6H_4(OH)_2$. Aehnlich verhalten sich die beiden eingangs erwähnten Körper, wie folgende Versuche zeigen. 1. Chinonphenylimid (1 Th.) wird mit Anilin (15 Th.) ½ Stunde auf 100° erwärmt und dann mit Alkohol versetzt, wobei Zincke's Dianilidochinonanil ausfällt und *p*-Oxydiphenylamin in Lösung geht; die Reaction ist also wie folgt verlaufen:

$$3C_6H_4<\begin{matrix}NC_6H_5\\ \vdots\\ O\end{matrix} + 2C_6H_7N = C_6H_2<\begin{matrix}NC_6H_5\\ \vdots\\ O\end{matrix}(NHC_6H_5)_2 + 2OH.C_6H_4.NHC_6H_5.$$

2. Diphenyl-*p*-azophenylen (1 Th.) und Anilin (15—20 Th.) reagiren bei ¼—½stündigem Erhitzen auf 100—110° nach der Gleichung:

$$3C_6H_4<\begin{matrix}NC_6H_5\\ \vdots\\ NC_6H_5\end{matrix} + 2C_6H_7N = C_6H_2<\begin{matrix}NC_6H_5\\ \vdots\\ NC_6H_5\end{matrix}(NHC_6H_5)_2 + 2C_6H_4(NHC_6H_5)_2.$$

Der neben dem Diphenyl-*p*-diphenylamin entstandene Körper $C_{30}H_{24}N_4$ besitzt die dem Azophenin von Fischer und Hepp (*diese Berichte* XXI, 676) zugeschriebene Constitution und ist in der That mit ihm identisch. Die beste Ausbeute an Azophenin (0.062 g aus 0.1 g Azophenylen) wird durch ½stündiges Erhitzen auf 120—130° erzielt. Gabriel.

Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins, von Friedrich Reinitzer (*Monatsh. f. Chem.* 9, 421—441). Verfasser hat das Moleculargewicht des gewöhnlichen Cholesterins (Schmp. 148.5° [corr.]), welches nach Gerhardt durch die Formel $C_{26}H_{44}O$, nach Latschinoff und Walitzky am wahrscheinlichsten durch die Formel $C_{26}H_{42}O$ zu geben ist, durch die Analyse des Bromacetats zu bestimmen versucht. Letzteres wurde aus dem Cholesterylacetat und Brom in Schwefelkohlenstofflösung nach Wislicenus und Moldenhauer (*Ann.* 146, 178) dargestellt und zeigte die Zusammensetzung $C_{27}H_{45}Br_2 . C_2H_3O_2$, so dass hiernach für das Cholesterin die Formel $C_{27}H_{46}O$ zutrifft. Vergleicht man nun die von verschiedenen Beobachtern erhaltenen Analysenresultate der Cholesterinabkömmlinge, so ergiebt sich, dass die Wahrscheinlichkeit für die Formeln $C_{27}H_{46}O$ und $C_{26}H_{44}O$ nahezu gleich gross ist, und man kommt zu der bereits anderweitig geäusserten Vermuthung, dass im Thierkörper verschiedene homologe Cholesterine auftreten. Verfasser beschreibt folgende Cholesterinderivate. Cholesterylacetat, $C_{27}H_{45}.C_2H_3O_2$, schmilzt bei 114.3 bis 114.7° (corr. nach Raymann bei 113°), krystallisirt monosymmetrisch, und zwar (ähnlich dem Benzoat) in 3 Modificationen. Beim Abkühlen des geschmolzenen Acetates und vor dem Erstarren (nicht nachher, wie Raymann angiebt), tritt eine sehr prächtige Farbenerscheinung auf, indem die Masse im reflectirten Licht smaragdgrün, dann blaugrün, blau, gelbgrün, gelb, orange, schliesslich roth und beim Erstarren farblos wird; diese Erscheinung wird durch Abscheidung von Tröpfchen hervorgerufen, deren Natur noch nicht ermittelt werden konnte. Bromcholesterylacetat, $C_{27}H_{45}Br_2.C_2H_3O_2$, krystallisirt in Tafeln, ist dimorph, und zwar monosymmetrisch vom Schmp. 118° (corr.) und asymmetrisch vom Schmp. 115.8° (corr.), im Dunkeln unveränderlich und zu Cholesterin reducirbar. Cholesterylbenzoat, $C_{27}H_{45}.C_7H_5O_2$, wird mittelst Benzoësäureanhydrid zweckmässig bei 150 bis 160° dargestellt, krystallisirt tetragonal in 3 Modificationen und schmilzt bei 146.6° corr. (nach Schulze bei 150—151°) zu einer trüben Flüssigkeit, welche plötzlich (bei 180.6° corr.) klar wird und darnach beim Abkühlen zunächst violett, dann farblos und trübe, sodann wieder violett und schliesslich krystallinisch und farblos wird. (Eine ähnliche Farbenerscheinung wurde nunmehr auch beim Hydrocarotin [*diese Berichte* XX, Ref. 711] wahrgenommen.) — Natriumcholesterylat, $C_{27}H_{45}O.Na$ (Lindenmeyer), in Chloroformlösung wird durch Einleiten von Kohlensäure zerlegt und nicht in eine Carbonsäure verwandelt. Nitrocholesterin, ein gelbes, amorphes, geruchloses, wasserunlösliches Pulver vom Schmp. 93—94°, wird erhalten, wenn man eine eisessigsaure Cholesterinlösung mit concentrirter Salpetersäure in der Siedehitze behandelt.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren auf Zuckersäure, von Hugo Schrötter (*Monatsh. f. Chem.* 9, 442—445). Verfasser hat unabhängig von Sohst und Tollens (*diese Berichte* XXI, Ref. 472) die Beobachtung gemacht, dass Zuckersäure durch verdünnte, heisse Mineralsäuren ebenso in Dehydroschleimsäure übergeht, wie die isomere Schleimsäure bei gleicher Behandlung. — Im Baryumsalz der hydrirten Dehydroschleimsäure fand Verfasser nicht $2^1/_2$ resp. 5—6 sondern nur $3^1/_2$ H_2O, welche schon bei 110° völlig entwichen (vgl. dagegen l. c.). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Dehydroschleimsäure wurden nicht zwei Säuren Seelig's (*diese Berichte* XII, 1083) vom Schmp. 173° resp. 146°, sondern nur eine und zwar die krystallwasserfreie vom Schmp. 148—149° erhalten. — Mit Essigsäureanhydrid und Hydroxylamin reagirt Dehydroschleimsäure nicht. Gabriel.

Beiträge zur Kenntniss ungesättigter Säuren von Gustav Pum (*Monatsh. f. Chem.* 9, 446—457). Nach Mulder und Hamburger (*diese Berichte* XVI, 401) soll durch Einwirkung von alkoholischem Natriumäthylat auf trockenes bibrombernsteinsaures Natrium ein Salz von der Zusammensetzung des bromäthyläpfelsauren Natriums entstehen. Die Verfasser constatiren, dass bei Anwendung äquimolecularer Mengen Natriumäthylat und Bibrombernsteinsäureester Brommaleïn(-fumar-?)säureester, ein unter 30 mm Druck bei 145—155° siedendes Oel, sich bildet, und dass bei Anwendung von 2 Mol. Natriumäthylat auf 1 Mol. Bibrombernsteinsäureester Acetylendicarbonsäureester, $C_2(CO_2C_2H_5)_2$, ein bei 145—148° unter 15 mm Druck siedendes Oel, resultirt. Letztgenannter Ester vereinigt sich in chloroformischer Lösung mit 1 Mol. Brom zu Bibrommaleïnsäureester, einem bei 170—175° unter 15 mm Druck übergehenden Oel, welches bei der Verseifung mit alkoholischem Kali Bibrommaleïnsäure (117°) ergiebt. — Bringt man je $2^1/_2$ Mol. Malonsäureester und Natriumäthylat (in absolutem Alkohol) mit 1 Mol. Bibrommaleïnsäureester zusammen, so gewinnt man ein bei 210—212° unter 15 mm Druck übergehendes Oel; dies erstarrt zu einer Krystallmasse, welche nach dem Absaugen aus Alkohol in langen, bei 75° schmelzenden Nadeln anschiesst, und aus Dimalonylmaleïnsäurehexaäthylester, $C_{10}H_2O_{12}(C_2H_5)_6$, besteht: $C_2Br_2CO_2(C_2H_5)_2 + 2\,CHNa(CO_2C_2H_5)_2 = 2\,NaBr + \begin{matrix}(CO_2C_2H_5)\\(CO_2C_2H_5)_2.CH\end{matrix}\!\!>C:C<\!\!\begin{matrix}(CO_2C_2H_5)\\CH.(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix}$. Der Hexaäther liefert bei der Verseifung mit Natron etc. die freie Dimalonylmaleïnsäure, $C_{10}H_8O_{12}$, welche sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst, in Tafeln anschiesst, das Natriumsalz $C_{10}H_2O_{12}Na_6 + 10aq$ (Tafeln) und das Silbersalz $C_{10}H_2O_{12}Ag_6$ (krystallinisch) bildet und bei 148° unter Kohlensäureabgabe zu schmelzen beginnt.

Erhitzt man die Säure bis zum Aufhören der Gasentwicklung auf 150—160°, so erstarrt der Rückstand wieder und liefert beim Umkrystallisiren aus Wasser säulenförmige Krystalle von $C_8H_8O_8$, welche wahrscheinlich Diglycolylmaleïnsäure, $\begin{matrix}CO_2H.CH_2\\CO_2H\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}CO_2H\\CH_2.CO_2H\end{matrix}$, darstellen, bei 176° schmelzen, sich leicht in Weingeist und Aether lösen und auch als Nebenproduct bei der oben erwähnten Darstellung der Dimalonylmaleïnsäure auftreten. — Der Methylester der Dimalonylmaleïnsäure wird in dünnen, bei 128—130° schmelzenden Nadeln auf analogem Wege aus Bibrommaleïn- und Natriummalonsäuremethylester gewonnen. Gabriel.

Ueber trocknende Oele, von A. Bauer und K. Hazura (*Monatsh. f. Chem.* 9, 459—468). I. Mulder's Linoxysäuren. Nach Mulder (1867) soll durch freiwillige Oxydation von leinölsaurem Blei Linoxysäure $C_{16}H_{26}O_5$, und von freier Linoxysäure das Hydrat $C_{16}H_{26}O_5 . H_2O$ (weisse Linoxysäure) entstehen und letzteres durch Wärme etc. in rothe Linoxysäure, $C_{16}H_{26}O_5$ übergehen. Da nunmehr aber nachgewiesen ist, dass die flüssige Fettsäure des Leinöls neben wenig Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, viel Linolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, und Linolen- sowie Isolinolensäure, $C_{18}H_{30}O_2$, enthält (*diese Berichte* XXI, Ref. 436), so müssen Mulder's Säuren Gemenge sein und den Kern C_{18} nicht C_{16} enthalten. Zur Aufklärung der Sachlage haben Verfasser Versuche angestellt, welche zu folgenden Resultaten führten.

1. Die trocknenden Oelsäuren verhalten sich alle gleich gegen den Luftsauerstoff, nur verläuft die Oxydation um so schneller, je mehr Linolensäure sie enthalten. 2. Die Oxydation beruht nicht nur in der Sättigung der freien Valenzen durch Sauerstoff, sondern es entstehen durch Einschiebung von O zwischen C und H Hydroxylgruppen. 3. Zwischen der Oxydation der trocknenden Oelsäuren und ihrer Salze besteht kein Unterschied. 4. Werden dünne Lagen trocknender Oelsäuren jahrelang der Luft ausgesetzt, so findet nach beendeter Oxydation eine Art von Anhydridbildung statt, wobei harzartige, ätherunlösliche Producte resultiren. 5. Am Trocknen der Oele betheiligen sich offenbar nur Linol-, Linolen- und Isolinolensäure, denn die Oelsäure liefert kein festes Oxydationsproduct.

II. Ueber das Trocknen der Oele. Wenn man dünne Lagen von Leinöl an der Luft stehen lässt, so beginnt die Oxydation bei dem Glycerin (der Glyceride) und geht dann auf die Leinölsäure über, wobei letztere, wie Mulder angiebt, das ätherunlösliche Anhydrid einer Oxyleinölsäure, das sog. Linoxyn liefert. Die Verfasser erhielten bei Wiederholung dieser Versuche ebenfalls eine ätherunlösliche, dem Linoxyn ähnliche Substanz, welche sich jedoch als Glycerid von Oxyleinölsäuren erwies und Oxylinoleïn genannt wurde. Ob letzteres später in Linoxyn übergeht, bleibt noch unentschieden. Gabriel.

Ueber die Oxydation ungesättigter Fettsäuren mit Kaliumpermanganat, von R. Hazura (*Monatsh. für Chem.* 9, 469—474). Die in einer früheren Mittheilung (*diese Berichte* XX, Ref. 557) aufgestellte Regel, nach welcher bei der Oxydation ungesättigter Fettsäuren mit alkoholischer Chamäleonlösung soviel Hydroxylgruppen aufgenommen werden, als freie Valenzen vorhanden sind, hat Verfasser an der Erucasäure, $C_{22}H_{42}O_2$ (Schmp. 33—34°), Brassidinsäure und Undecylensäure bestätigt gefunden, insofern aus ersterer eine bei 132 bis 133° schmelzende Dioxybehensäure, $C_{22}H_{42}O_2(OH)_2$, aus der zweiten eine isomere Dioxybehensäure und aus der dritten eine Dioxyundecylsäure vom Schmp. 84—86 erhalten wurde. Die Oxydation der Stearolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, führte dagegen nicht zu einer Tetroxysäure, $C_{18}H_{32}(OH)_4O_2$, sondern zur Overbeck'schen Stearoxylsäure, $C_{18}H_{32}O_2 . O_2$ (Schmp. 86°); da nun die Stearolsäure in Folge ihrer Entstehung aus Oelsäuredibromid eine dreifache Bindung enthält, so scheint es, dass ungesättigte Fettsäuren, welche dreifache Bindung aufweisen, zunächst vielleicht Oxyfettsäuren mit je 2 OH an einem Kohlenstoffatom ergeben, die aber unbeständig sind und unter Wasserabspaltung in Ketonsäuren übergehen. Hieraus folgt weiter, dass diejenigen ungesättigten Fettsäuren, welche 2 oder mehrere unmittelbar aufeinander folgende Doppelbindungen aufweisen, bei der Oxydation hydroxylirte Ketonsäuren ergeben werden. — Die eingangs erwähnte Regel ist jüngst für ungesättigte niedere Fettsäuren von Fittig (*diese Berichte* XXI, 919) bestätigt und auch für ungesättigte Kohlenwasserstoffe von Wagner (*diese Berichte* XXI, 1230) ausgesprochen worden. Was den Chemismus dieser Oxydation angeht, so nimmt Wagner an, dass das Wasser oxydirend wirkt, indem aus je $2H_2O$ sich je 2 OH an die Stelle der doppelten Bindung anlagern, und dass das Chamäleon zur Oxydation des freiwerdenden Wasserstoffs nothwendig sei; nach Saytzeff (*Journ. für prakt. Chem.* 1886, 300) findet dagegen zunächst Anlagerung von Sauerstoff an der Stelle der Doppelbindung und dann durch das Alkali Hydratation statt. Letzterer Ansicht schliesst sich auch Verfasser an, da nach seinen Versuchen bei der Oxydation der Mohnölsäure mit Chamäleon freies Alkali anwesend sein muss und andererseits die nämliche Oxydation nicht mit Wasserstoffhyperoxyd vorgenommen werden kann. — Die Ausbeute an Oxyfettsäuren aus ungesättigten Fettsäuren wird erhöht, wenn man die Einwirkungsdauer des Chamäleons einschränkt. Gabriel.

Ueber trocknende Oelsäuren (7. Abhdlg.), von K. Hazura und A. Grüssner (*Monatsh. für Chem.* 9, 475—482). Bei der Oxydation einer alkalischen Lösung der flüssigen Fettsäuren des Ricinusöls mit Chamäleon hat Verfasser 1) eine bei 140—142° schmelzende Trioxystearinsäure, $C_{18}H_{36}O_5$, welche in Aether fast

unlöslich ist und die Salze $C_{18}H_{35}O_5K$ sowie $C_{18}H_{35}O_5Na + 1/2$ aq liefert, 2) die bei 110—111° schmelzende, in Aether ziemlich leicht lösliche Isotrioxystearinsäure, $C_{18}H_{36}O_5$ (letztere in doppelt so grosser Menge als erstere) und 3) Azelaïnsäure neben anderen niederen Fettsäuren erhalten. Hieraus folgt im Hinblick auf die vom Verfasser aufgestellte Regel (vergl. die vorangehende Abhandlung), dass die flüssige Fettsäure des Ricinusöls nicht einheitlich ist, sondern zwei Isomere $C_{18}H_{34}O_3$ (Ricinolsäure und Ricinisolsäure), enthält und — da sie keine Dioxystearinsäuren ergiebt — frei ist von Oleïn, welches dagegen in allen bis jetzt untersuchten trocknenden Oelen aufgefunden worden ist.

Gabriel.

Ueber Piperidinfarbstoffe, von Br. Lachowicz (*Monatsh. für Chem.* 9, 505—509). Piperidin reagirt mit Chinonen unter Bildung von Farbstoffen. So liefert Benzochinon, wenn man es in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Piperidin versetzt und längere Zeit stehen lässt, oder 1 Stunde auf 100° erhitzt, eine röthlichbraune Flüssigkeit, aus welcher sich röthlichviolette, metallisch blau glänzende Säulen ausscheiden. Letztere schmelzen, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 178°, sind wasserunlöslich, zeigen in alkoholischer Lösung blutrothe, in saurer Lösung carminrothe Färbung, bestehen aus Dipiperilbenzochinon, $C_6H_2O_2(NC_5H_{10})_2$, und sind, da Hydrochinon als Nebenproduct beobachtet wurde, nach folgender Gleichung entstanden: $3\,C_6H_4O_2 + 2\,C_5H_{11}N = C_6H_2O_2(NC_5H_{10}) + 2\,C_6H_4(OH)_2$. Die nämliche Substanz entsteht auch, wenn man eine alkoholische Lösung von Hydrochinon mit Piperidin 12 Stunden lang im offenen Gefäss stehen lässt, wobei der Luftsauerstoff oxydirend wirkt. Auf analogem Wege wird aus Toluchinon und 2 Molekülen Piperidin eine purpurrothe Lösung aber kein krystallinisches Product und bei Anwendung von überschüssigem Piperidin ein amorpher Farbstoff und braune, bei 105° schmelzende Nadeln gewonnen. Aus Phenanthrenchinon entsteht ein dunkelrother, krystallinischer Farbstoff und ein brauner, amorpher Körper.

Gabriel.

Ueber die Verbindung der organischen Basen mit den Salzen der schweren Metalle, von Br. Lachowicz und Fr. Bandrowski (*Monatsh. f. Chem.* 9, 510—517). Mit Zinkchloridlösung zusammengebracht bildet Anilin resp. *o*- resp. *p*-Toluidin resp. *α*-*m*-Xylidin die Verbindungen $2(C_6H_7N)ZnCl_2 + 2H_2O$ resp. $2(C_7H_9N)ZnCl_2 + 2H_2O$ (ortho) resp. $2(C_7H_7N.)ZnCl_2 + 3H_2O$ (para) resp. $2(C_8H_{11}N)ZnCl_2$. Mit Kupfersulfat liefert Anilin die gelbgrüne Verbindung $2(C_6H_7)N.)CuSO_4$ und Methylanilin eine hellgrüne Fällung $C_7H_9N.2CuSO_4.4CuO$, während Dimethylanilin keinen Nieder-

schlag und β-Naphtylamin einen ziegelrothen, amorphen Körper $2(C_{10}H_7N.)CuSO_4$ giebt. Aus Zinkchlorid lässt sich ferner darstellen mit Pyridin $2(C_5H_5N)ZnCl_2 + 2H_2O$, mit α-Picolin $2(C_6H_7N)ZnCl_2$, mit Chinolin $2(C_9H_7N)ZnCl_2$ (Schiff) und mit Piperidin $C_5H_{11}N . ZnCl_2 . 3H_2O$. Gabriel.

Zur Kenntniss des Destillatstearins, von Rudolf Benedikt (*Monatsh. f. Chem.* 9, 518—520). Nach dem Verfahren des Verfassers (*diese Berichte* XX, Ref. 233 geprüft) enthält das Destillatstearin keine Oxyfettsäuren und keine Oelsäure, sondern ist eine Mischung von Stearinsäure, Palmitinsäure und Isoölsäure. Letztere ist wie folgt entstanden: bei der Verseifung mit Schwefelsäure bildet sich aus der Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$ zunächst Oxystearinschwefelsäure $C_{18}H_{35}O_2(SO_4H)$; diese liefert beim Kochen mit Wasser Oxystearinsäure $C_{18}H_{35}(OH)O_2$, welche bei der Destillation in $H_2O + C_{18}H_{34}O_2$ (Isoölsäure) zerfällt. Gabriel.

Studien über Quercetin und seine Derivate (III. Abhandlung) von J. Herzig (*Monatsh. f. Chem.* 9, 537—547). Bei der Fortsetzung seiner Untersuchungen über das Quercetin (*diese Berichte* XIX, Ref. 27), hat Verfasser neue Versuche zur Ermittlung der Moleculargrösse der genannten Substanz angestellt, welche vorläufig folgendes ergeben haben. Im Acetylmethylquercetin und im Acetyläthylquercetin (Nadeln vom Schmp. 151—153°) sind, wie die quantitative Zerlegung in Essigsäure und Alkylquercetin, sowie die nach Zeisel ausgeführten Methoxyl- resp. Aethoxylbestimmungen [1]) zeigten, auf je 1 Acetyl 4 Alkylgruppen enthalten, und es berechnet sich als einfachste Moleculargrösse für das Quercetin die Zahl 290 bis 294; bei dieser Moleculargrösse des Quercetins würde also im Acetylalkylquercetin 1 Acetyl auf 4 Alkylgruppen vorhanden sein: da aber bei der Acetylirung der gelbgefärbten Alkylquercetine, welche nicht mehr freies Hydroxyl enthalten, farblose Acetylalkylquercetine entstehen, und derartige Farbwandlungen bei der Acetylirung hydroxylfreier Körper bisher nur bei chinonartiger Bindung beobachtet worden sind, so setzt Verfasser eine derartige Bindung auch beim Quercetin voraus; darnach müssten 2 Acetylgruppen eingetreten und das Moleculargewicht des Quercetins doppelt so gross, also 584 sein. (Vergl. die folgende Abhandlung.) Gabriel.

Studien über Quercetin und seine Derivate (IV. Abhandlung) von J. Herzig (*Monatsh. f. Chem.* 9, 548—561). Rhamnetin, welches der Verfasser nicht aus Xanthorhamnin (Liebermann und Hörmann, *diese Berichte* XI, 1618) sondern direct aus den Gelbbeeren bereitete, liefert bei der Behandlung mit Kali und Jodmethyl

[1]) Diese Bestimmungen fallen schärfer aus, wenn man der Jodwasserstoffsäure 6—8 Volumenprocent Essigsäureanhydrid hinzusetzt.

das von Liebermann und Hörmann beschriebene, bei 156—157° schmelzende Methylrhamnetin. Letzteres ist nach genauer Untersuchung identisch mit Methylquercetin (*diese Berichte* XVII, Ref. 210); beide geben nämlich mit Essigsäureanhydrid das bei 167 bis 169° schmelzende Methylacetylquercetin, aus welchem sich die Acetylgruppe wieder abspalten lässt, und ferner kann durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure Methylrhamnetin unter Abspaltung von Methyl in Quercetin verwandelt werden. Dagegen ist Aethylrhamnetin (aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 106—108°) nicht identisch mit Aethylquercetin, welches bei 120—122° schmilzt. Diese Thatsachen lassen sich erklären, wenn man das Rhamnetin als ein schon theilweise methylirtes Quercetin auffasst, so dass im Aethylrhamnetin ein äthylirtes und methylirtes Quercetin vorliegt. Die analytischen Zahlen des Rhamnetins stimmen in der That gut auf Dimethylquercetin; als solches wird es — wenn man nach vorangehender Abhandlung 584 als Moleculargewicht des Quercetins annimmt — die Moleculargrösse 612 besitzen und das Acetylrhamnetin wird die Moleculargrösse $612 + 8 . 42 = 948$ haben, d. h. 8 Acetylgruppen enthalten, da Quercetin deren 10 bindet. Der hiernach sich berechnende Gehalt des Acetylrhamnetins resp. des Rhamnetins an Methoxyl (6.54 pCt. resp. 10.13 pCt.) liess sich durch die Zeisel'sche Methode [1]) nachweisen, und schliesslich wurde Rhamnetin mittelst Jodwasserstoffs in Quercetin übergeführt. Hiernach ist also Rhamnetin sicher als Dimethylquercetin charakterisirt. Gabriel.

Zur Kenntniss der Kohlenhydrate [III. Abhdl.], von M. Hönig und L. Jesser (*Monatsh. f. Chem.* 9, 562—578). Bei einer Untersuchung der krystallisirten Lävulose, deren Darstellung aus Inulin die Verfasser kürzlich (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 721) beschrieben haben, wurden folgende Resultate erhalten: 1) Lävulose kann sowohl wasserfrei, als wasserhaltig leicht in Krystallen erhalten werden und besitzt letzterenfalls die Zusammensetzung $(C_6H_{12}O_6)_2 + H_2O$. 2) Das specifische Drehungsvermögen der wasserfreien Lävulose beträgt bei 20° — 113.963 [2]) und ändert sich in wässrigen Lösungen sowohl mit der Concentration, als auch mit der Temperatur. Die Abhängigkeit des optischen Drehvermögens von dem Procentgehalte (q) an Lösungsmittel wird bei $t = 20°$ durch die Gleichung $(\alpha)_D^{20} = -113.9635 + 0.25831\,q$, jene von der Temperatur durch $(\alpha)_D^t = -a + 0.67142\,t$ ausgedrückt. 3) Das Reductionsvermögen gegen alkalische Kupfer-

[1]) Vergl. Fussnote zu vorangehendem Referat.

[2]) Herzfeld und Winter (*diese Berichte* XXI, Ref. 429, 430), welche einen weit niedrigeren Werth angeben, haben nach Ansicht der Verfasser eine mit rechtsdrehenden Inulinderivaten noch behaftete Lävulose in Händen gehabt.

lösung ist für alle Concentrationen bis zu 1 pCt. bei einer Kochdauer von 2 Minuten kleiner als das der Dextrose und die reducirte Kupfermenge (y) steht zu der Zuckermenge (x) in folgender Beziehung: $y = -5.372 + 1.91856\,x - 0.0007605\,x^2$. 4) Das spec. Gewicht der wasserfreien Lävulose ist bei $17^{0}5 = 1.6691$. 5) Der Invertzucker besteht aus gleichen Theilen wasserfreier Lävulose und Dextrose.

Gabriel.

Zur Kenntniss des Schellacks [II. Mittheilung], von Rudolf Benedikt und Ferdinand Ulzer (*Monatsh. f. Chem.* 9, 579—585). (I. Mittheilung, vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 434). I. Wachs aus Körnerlack blieb in einer Ausbeute von 0.5—1 pCt. beim Kochen von Körnerlack mit Sodalösung zurück, war gelblich grau und schmolz bei 59—60°. Das Wachs wurde durch 24stündiges Kochen mit alkoholischem Kali verseift, die Flüssigkeit in Wasser gegossen, nach Verjagung des Alkohols mit Chlorcalcium gefällt und der Niederschlag von Kalksalzen (A) und Wachsalkoholen (B) abfiltrirt. Letztere wurden mit kochendem Alkohol ausgezogen und durch Essigsäureanhydrid in die Essigester verwandelt, welche bei der Behandlung mit Aetheralkohol ergaben: 1) Cerylessigester, $C_2H_3O_2.C_{27}H_{55}$ vom Schmp. 65° als leichter löslichen, 2) Myricylessigester vom Schmp. 70° als schwerer löslichen Antheil; die daraus abgeschiedenen Alkohole $C_{27}H_{56}O$ resp. $C_{30}H_{62}O$ schmolzen bei 79°5 resp. 85°5. Die aus B isolirten Fettsäuren enthielten keine Harzsäure, waren schmierig und schienen wesentlich aus Stearin-, Palmitin- und Oelsäure zu bestehen. Der Gehalt des Körnerlackwachses an freien Alkoholen beträgt nach der »Acetylverseifungszahl« (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 233) ca. 50 pCt. II. Harzwachs aus technischem Schellackwachs. Letzteres, eine spröde, dunkelbraune Masse, enthält ausser Harzwachs noch Ceryl- und Myricylalkohol, ein Wachs und ein in siedendem Alkohol unlöslichen Körper. Das Harzwachs wird der Masse mit kaltem Petroleumäther entzogen, das Extract vom Lösungsmittel befreit, in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung nach dem Erkalten filtrirt, concentrirt, erkalten gelassen, filtrirt, mit Wasser verdünnt und gekocht, wobei man das Harzwachs in gelben, bei 56° schmelzenden Massen erhält. Die Substanz giebt bei der Verseifung Wachsalkohole (Ceryl- und Myricylalkohol) und ausserdem Harzsäuren, welche in allen ihren Eigenschaften mit Colophonium übereinstimmen. Somit ist im technischen Schellackwachs, Harzwachs enthalten; unentschieden bleibt, ob es im Gummilack präformirt oder beim Zusammenschmelzen von Schellack mit Colophonium entstanden ist.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromderivate des Benzols, von J. Herzig (*Monatsh. f. Chem.* 9, 586—588). Verfasser hatte, wie früher (*diese Berichte* XXIV, 2105) mitgetheilt, durch kochende Schwefelsäure Brombenzol in Dibrombenzolsulfosäure, Di-

brombenzol in Tetra- und Hexabrombenzol, endlich Tribrombenzol in Hexabrombenzol übergeführt. Jacobsen, welcher durch kalte Schwefelsäure Bromdurol in Dibromdurol und Durol verwandelt hat, vermuthet (*diese Berichte* XX, 2840), dass bei Herzig's Reactionen eine ähnliche einfache Uebertragung von Brom stattgefunden hat. Verfasser weist dementgegen darauf hin, dass er stets nur höher (als das Ausgangsmaterial) bromirte Producte erhalten hat und zeigt alsdann, dass kalte (ebenso 100° warme) Schwefelsäure auf Mono- und Dibrombenzol überhaupt nicht einwirkt. Gabriel.

Sublimat-Pyridin, von Hermann Thoms (*Pharm. Centralhalle* 29, 317—319). Der Niederschlag, welcher in einer alkoholischen Pyridinlösung durch Hinzufügen von Quecksilberchlorid entsteht, wurde untersucht und seine Zusammensetzung der Formel $HgCl_2, C_5H_5N$ entsprechend gefunden; es liegt also dieselbe Verbindung vor, welche Lang (*diese Berichte* XXI, 1578) in wässriger Lösung erhalten hat. Es ist zu beachten, dass das Quecksilberchlorid nur ein Mol. Pyridin fixirt, während Kupferchlorid und Cadmiumchlorid deren zwei festzuhalten im Stande sind. Der Ref. hält es für möglich, dass noch andere Verbindungen aus Quecksilberchlorid und Pyridin herstellbar sind als die beschriebene. Beiläufig möge bemerkt werden, dass zum Nachweis von Pyridin in wässriger Lösung Quecksilberchlorid, in alkoholischer Lösung Cadmiumchlorid geeigneter ist. Bei der Neigung der Doppelverbindungen, zu dissociren, bedarf es eines grossen Ueberschusses des Fällungsmittels, um in verdünnten Lösungen den Niederschlag hervorzurufen; in wässriger Lösung erlaubt Cadmiumchlorid das Pyridin noch in 2000facher, Quecksilberchlorid noch in 6000facher Verdünnung sicher nachzuweisen; es bedarf dazu aber kräftigen Schüttelns der Mischung und möglichst niedriger Temperatur. Empfindlicher als die genannten Stoffe ist als Reagens auf Pyridin Brom, welches die Base noch in 10000facher Verdünnung an dem entstehenden gelben Niederschlage von $C_5H_5NBr_2$ erkennen lässt.

F. Mylius.

Physiologische Chemie.

Ueber die Bildung der Stärke in den Chlorophyllkörnern, von G. Bellucci (*Gazz. chim.* XVIII, 1888, S. 77—85). Stärkebildung in feuchter Atmosphäre von einigen Gasen oder Gasgemischen. Zur Ausführung dieser Versuche wurde der Zweig eines Weinstockes, ohne ihn von der Pflanze zu trennen, in eine circa

60 cm lange Glashülle, in welche man durch Glashähne Gase einleiten und darin absperren konnte, gebracht und der ganze Apparat dem Sonnenlichte ausgesetzt. Von drei Blättern wurde die Hälfte längs der Mittelnervatur abgeschnitten, die Abschnitte auf ihren Stärkegehalt geprüft. Die mittlere, der am Zweig gebliebenen Blatthälfte, wurde in die Glashülle eingebracht, während die erste und dritte an der freien Luft blieben und auf diese Weise ein Vergleich im Stärkegehalt ermöglicht. Die Untersuchungen, welche sich auf eine tägliche und eine nächtliche Periode erstreckten, führten zu folgenden Ergebnissen: Bei Tage: Die Blätter des Weinstocks ohne Stärkegehalt bildeten in einer feuchten Atmosphäre von Stickstoff oder Wasserstoff bei Einwirkung des directen Sonnenlichtes keine durch die Sachs'sche Reaction nachweisbare Stärkemenge, während die an der normalen Luft befindlichen Blätter Stärke gebildet hatten. In Sauerstoff- und in Kohlensäureatmosphäre wurden nur sehr geringe Mengen von Stärke gebildet, im ersten Fall wahrscheinlich auf der kleinen Menge ausgeathmeter Kohlensäure, im zweiten Fall auf der geringen Menge vorher aus der Luft absorbirten Sauerstoffs beruhend. Bei Nacht: Sehr stärkereiche Blätter verlieren während der Nacht in einer Atmosphäre von Kohlensäure Wasserstoff oder Stickstoff nicht merklich von ihrem Stärkegehalt, während der letztere an gewöhnlicher Luft vollständig verschwindet. In reinem Sauerstoff verschwindet die Stärke ebenso vollständig, aber schneller, als in gewöhnlicher Luft. — Bestimmung der Glycose und der Stärke in den Weinblättern unter verschiedenen Bedingungen. Die Bestimmungen wurden mit grosser Sorgfalt quantitativ ausgeführt, indem zunächst die Menge der Glycose festgestellt und dann die Stärke in Glycose übergeführt und ebenfalls mit Hülfe Fehling'scher Lösung bestimmt wurde. Folgende Gasgemische kamen zur Verwendung:

1)	CO_2	20 ccm	2)	CO_2	18 ccm	3) CO_2	13.4 ccm
	O	50 »		O	82 »	O	86.6 »
	N	30 »					

Aus den in Tabellen zusammengestellten Resultaten lassen sich die folgenden Schlussfolgerungen ziehen: Bei Tage und unter Einwirkung des Sonnenlichtes wird sowohl die Glycose, als auch die Stärke vermehrt und diese Vermehrung ist in den künstlichen Atmosphären von Kohlensäure und Sauerstoff sehr beträchtlich. Die Vermehrung der Stärke wird noch von derjenigen der Glycose übertroffen. Während der Nacht wird der Stärkegehalt selbst bis auf 0 vermindert, während der Glycosegehalt unverändert bleibt; es kann jedoch der Verlust an Glycose durch die Bildung aus Stärke compensirt sein. In von der Pflanze getrennten Zweigen sind die Erscheinungen andere, der Glycosegehalt vermehrt sich, während sich der Stärkegehalt ver-

mindert, die Zunahme an Glycose ist geringer, als der Verlust an Stärke. Aus diesen Versuchen folgt, dass die Frage über die Bildung der Stärke in den Chlorophyllkörnern nur an der lebenden Pflanze gelöst werden kann. Denstedt.

Ueber Basen aus menschlichem Urin, von L. L. W. Thudichum (*Compt. rend.* 106, 1803—1806). 100 ccm Urin wurden mit einer Mischung von 5 ccm Schwefelsäure und 10 ccm Wasser und dann mit Phosphormolybdän- oder -wolframsäure versetzt. Die entstandene Fällung zerlegt man mit Baryumhydrat und -carbonat bei milder Wärme und filtrirt. In dem dunkelgelben Filtrat sind folgende Basen enthalten: 1. Urochrom, der normale Harnfarbstoff, wird durch Eisenchlorid niedergeschlagen; dieser Niederschlag giebt bei der Behandlung mit Schwefelsäure rothviolette Flocken, welche nach dem Trocknen an Aether ein rothes Harz (h) abgeben, während ungelöst bleiben a) ein alkohollösliches Harz Uropittin und b) eine alkoholunlösliche, schwarze Substanz Uromelanin, $C_{36}H_{43}N_7O_{10}$, dessen Silbersalz die Formel $C_{36}H_{40}AgN_7O_9$ hat. Aus dem Harz (h) erhält man Omicholin, $C_{24}H_{38}NO_5$ (?), ein Harz der Omicholsäure (harzig), $C_5H_{22}NO_4$ (?). 2. Urotheobromin, ein aus verdünntem Alkohol krystallisirbares Isomeres des Theobromins, scheidet sich ab, wenn man das Filtrat von der Urochromeisenfällung erkalten lässt. 3. Kreatinin; es wird durch Quecksilberchlorid niedergeschlagen; im Filtrat sind dann mindestens noch folgende drei Basen enthalten: 4. Reducin, welches als alkokolunlösliches Barytsalz, $C_{12}H_{24}BaN_6O_9$, isolirt wird und starkes Reductionsvermögen zeigt; 5. Parareducin, welches als Zinksalz, $C_6H_9N_3O \cdot ZnO$ und 6. Aromin, welches noch nicht rein erhalten worden ist. Gabriel.

Neue physiologische Untersuchungen über die Rolle des Schwefels bei den Sulfuraren[1]) von Louis Olivier (*Compt. rend.* 106, 1806—1809). Der in den Zellen der Sulfurare enthaltene Schwefel geht nach Untersuchungen des Verfassers (*Compt. rend.* 106, 1744) in Rhodanammonium und Schwefelwasserstoff über. Verfasser zeigt nun, dass der Bildung des Schwefelwasserstoffs eine Bildung von Schwefelsäure nicht vorangeht. Neben dem Schwefelwasserstoff tritt nahezu das gleiche Volumen Kohlensäure auf, wenn man in einer Wasserstoffatmosphäre arbeitet. An der Luft ist in Folge der Oxydation die Menge des Schwefelwasserstoffs geringer als die der Kohlensäure. Gabriel.

---

[1]) Unter Sulfuraren (sulfuraires) versteht Verfasser gewisse den Schwefelwässern eigenthümliche Organismen: Leptothrix, Bacillus zoogléens usw. Auch Beggiatoa aus Süsswasser gehört dazu, weil sie ebenfalls Schwefelkörner im Protoplasma enthält.

Neue physiologische Untersuchungen über die organische Substanz, welche in der Kälte den Schwefel in Schwefelwasserstoff verwandelt, von J. de Rey-Pailhade (*Compt. rend.* 107, 43—44). Das Philothion (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 538) stirbt später ab als die Hefe, wenn man letztere mit Reagentien behandelt; es wird der Hefe durch Holzgeist entzogen und in dieser Lösung durch zweistündiges Einleiten von Luft nicht merklich verändert. Der Körper findet sich im Thierreich (frischem Schafblut, Hühnereiweiss) und auch im Pflanzenreich (in frisch abgeschnittenen Spargelschösslingen). Gabriel.

Ein Beitrag zur Erklärung der Veränderungen, welche die stickstoffhaltigen Bestandtheile eingesäuerter Grünfutterstoffe erleiden, von E. Schulze (*Landwirthschaftl. Versuchsstation* 35, 196—208). Durch zahlreiche Untersuchungen wurde nachgewiesen, dass Grünfutterstoffe beim Einsäuern einen beträchtlichen Verlust an Proteïnstoffen erleiden. Ein Theil des Stickstoffs findet sich später als Ammoniak vor. Eine Experimentaluntersuchung von Schulze hat ergeben, dass in abgeschnittenen Theilen junger grüner Pflanzen, wenn dieselben in wasserhaltigem Zustande im Dunkeln aufbewahrt werden, eine mit der Bildung von Amiden, namentlich Asparagin, verbundene Zersetzung von Proteïnstoffen erfolgt, wie man sie bei lebenden Pflanzen beobachtet hat. In gleichem Sinne erfolgt die Zersetzung, wenn man die Futterkräuter in Gefässe fest eingedrückt hat. Der Verfasser ist der Ansicht, dass die Ueberführung der Eiweissstoffe in Amide nichts mit der Wirkung von Mikroorganismen zu thun hat, dass diese aber in Thätigkeit tritt, sobald die saure Gährung beginnt, und dass auf solche Weise die Amide unter Bildung von Ammoniak zerstört werden. F. Mylius.

Bacteriologisch-chemische Untersuchungen einiger Spaltpilzarten von James Kunz (*Monatsh. f. Chem.* 9, 361—377). 1. Bacillus strumitis (Tavel) (aus der Punktionsflüssigkeit der Struma cystica) lieferte beim Cultiviren in traubenzuckerhaltiger Fleischwasserpeptongelatine folgende Producte: Kohlensäure, Milchsäure und Bernsteinsäure. 2. Bacillus pyocyaneus ruft die blaue und grüne Färbung des Eiters hervor; im grünen Eiter ist ausser den auch im blauen Eiter vorkommenden Farbstoffen Pyocyanin und Pyoxanthose noch ein dritter, dem Fluorescin ähnlicher Farbstoff enthalten. Verfasser beschreibt das Verhalten des Pyocyanins. 3. Das Bacterium phosphorescens liefert in 3—4procentigen Meersalzlösungen, welche mit $^1/_4$ pCt. Pepton versetzt waren, sehr stark leuchtende Culturen. Das Leuchtvermögen scheint vom Luftzutritt abhängig, verschwindet vorübergehend bei kurzem, dauernd bei circa $^1/_4$stündigem Erhitzen auf 35°, hört nach mehreren Wochen auf, ohne

dass die Bacterien verschwinden, und tritt auch ohne vorangehende Insolation auf. Das Leuchten scheint ein vitaler Process zu sein, da es durch alle Reagentien, welche das Zellprotoplasma tödten, aufgehoben wird. 4. Koch'scher Kommabacillus; als man diesen Bacillus in einer dem Dünndarminhalt ähnlichen Flüssigkeit, welche durch 16stündige Digestion einer Serumeiweisslösung mit Ochsenpankreasdrüsen hergestellt war, wachsen liess und die Culturen nach Brieger (*diese Berichte* XX, Ref. 68) untersuchte, wurde die Anwesenheit eines giftigen Ptomaïns constatirt; bei dem Versuch, letzteres als Platinsalz zu isoliren, ging die giftige Base in den leichter löslichen Theil der Chloroplatinate über, während als schwerer löslicher Antheil ein Platinsalz, $(C_2H_5N)_2H_2PtCl_6$, in rhombischen Blättchen erhalten wurde. Letzteres ist das Chloroplatinat des Spermins, da die Base durch ihren intensiven Spermageruch und durch die charakteristische Form ihres Phosphates mit der Schreiner'schen Base übereinstimmt, und ist verschieden von dem Aethylenimin (vergl. Ladenburg und Abel, *diese Berichte* XXI, 758). Gabriel.

Ueber die Peptongährung des Fleisches, von V. Marcano (*Compt. rend.* 107, 117—119). Verfasser hatte früher (*Compt. rend.* 10. Nov. 1887) erwähnt, dass die Peptongährung des Fleisches sich in 36 Stunden vollzieht, wenn man demselben Agavensaft zusetzt; bei der industriellen Verwerthung des Verfahrens hat sich gezeigt, dass die nämliche Reaction bereits in 5—6 Stunden vollendet ist, wenn man dem Fleisch die ausgepressten Gewebe derselben Pflanze zusetzt. Verreibt man ausgepresstes, gehacktes Fleisch mit dem Gewebe der Pflanze und ihrem Saft ohne Wasserzusatz, so giebt das Gemisch bei 3—4stündiger Erwärmung auf 35° nur Spuren von Pepton, verflüssigt sich dagegen fast augenblicklich, wenn man es unter Wasserzusatz auf 70° erhitzt; dabei entsteht nämlich ein Pepsin, welches mit dem Muskelfibrin eine bei 35° unlösliche, dagegen bei 70° in Wasser lösliche Verbindung eingeht. — Die peptonisirende Wirkung des Pflanzengewebes der Agave ist der lebenden Pflanzenzelle zuzuschreiben, da es durch Aufkochen die genannte Fähigkeit verliert. Gabriel.

Vergleichende Untersuchung der antiseptischen Wirkung von Quecksilberchlorid, -cyanid und -oxycyanid von Chibret (*Compt. rend.* 107, 119—120). Nährgelatine gegenüber ist das Oxycyanid sechsmal wirksamer als das Chlorid. Die Prüfung gegen Bacillus aureus ergab, dass eine $^1/_{1300}$ Lösung von Oxycyanid die nämliche Wirkung wie $^1/_{1400}$ Lösung von Chlorid und etwas stärkere Wirkung als das Cyanid besitzt. Gabriel.

Analytische Chemie.

Ueber die Verwendung des salzsauren Hydroxylamins in der quantitativen Analysen, von Alex. Lainer (*Monatsh. f. Chem.* 9, 533—536). Durch salzsaures Hydroxylamin und Aetzkali kann man aus Silbernitrat, -chlorid, -bromid, und -jodid, ferner aus den Lösungen der Silberhalogenide in Natriumthiosulfat, sowie aus Kaliumsilbercyanid das Silber quantitativ metallisch abscheiden.

Gabriel.

Ueber die Absorption des Ammoniaks durch Säure bei der Stickstoffbestimmung mittels Natronkalk, von J. S. Haynes *Americ. Chem. Journ.* X, 111—113). Es wird gezeigt, dass auch bei sehr rascher Ammoniakentbindung die Absorption ohne Verlust stattfindet.

Schertel.

Ueber gewisse Fehlerquellen bei der Bestimmung des Stickstoffes mittels Natronkalk, von W. O. Atwater und E. M. Ball (*Americ. Chem. J.* X, 113—119). Bei der Verbrennung mit Natronkalk ist ein freier Kanal in der Röhre unnöthig und kann die Ursache von Stickstoffverlusten werden, sei es durch Dissociation von Ammoniak oder durch entweichen stickstoffhaltiger, nicht in Ammoniak verwandelter Destillationsproducte; auch entstehen Verluste durch Verzögerung der Verbrennung, wie durch zu hohe Temperatur. Der Stickstoff der Proteïnsubstanzen kann ohne Fehler bestimmt werden, wenn die Substanzen mit Natronkalk innig gemengt worden sind.

Schertel.

Schlussbemerkung über die Anwendung der azotometrischen Methode Knop-Wolf in der Bodenanalyse von A. Baumann (*Zeitschr. anal. Chemie* 27, 457—461). Polemische Auseinandersetzungen, aus denen hervorgeht, dass der Verfasser auf seinem Standpunkt beharrt, die azotometrische Bestimmung mit Brom- oder Chlorlauge sei in der Bodenanalyse nicht zu verwerthen. (Vergleiche diese Berichte XX, Ref. 146, Ref. 745, und Ref. 402.)

F. Mylius.

Die Bestimmung der Salpetersäure von H. Wilfarth (*Zeitschr. anal. Chemie* 27, 411—433). Die Abhandlung enthält nach einer kurzen Kritik der gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung der Salpetersäure in Nitraten eine sehr eingehende Besprechung der vom Verfasser modificirten Schlösing'schen Methode, wonach das aus salzsaurer Mischung durch Eisenchlorür entwickelte Stickstoffoxyd mit Hülfe von Wasserstoffsuperoxyd oxydirt und die gebildete Salpetersäure durch Titration bestimmt wird. (Vergl. diese Berichte XVI, Ref. 2690.) Der Apparat, in welchem die Operation geschieht, ist

abgebildet. Das Stickoxydgas, welches sich aus der im Kolben befindlichen Mischung entwickelt, wird mit Hülfe eines Kohlensäurestroms durch eine Vorlage geführt, in welcher sich die mitgerissene Salzsäure verdichtet; es gelangt von dort in ein cylindrisches mit Sodalösung gefülltes Gefäss, wo es von den letzten Spuren von Chlorwasserstoff befreit wird. Dann folgt ein Kolben von 250 ccm Inhalt, in dem die Absorption vor sich geht; es befinden sich darin 20 ccm titrirte Natronlauge und 30 bis 50 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung, wie sie im Handel vorkommt. Zuletzt passirt das Gas einen Varrentrapp-Will'schen Absorptionsapparat, in welchem sich ebenfalls die genannte Mischung befindet. Die Oxydation des Stickoxyds durch Wasserstoffsuperoxyd zu Salpetersäure geschieht nur bei Anwesenheit von Sauerstoff, wobei als Zwischenproduct Untersalpetersäure entsteht. Die Reaction vollendet sich nach der Gleichung: $N_2O_4 + H_2O_2 + 2\,NaHO = 2\,NaNO_3 + 2\,H_2O$. Fehlt der Sauerstoff, so entsteht ausschliesslich salpetrige Säure. Bei Anwendung von 0.5 g Salpeter genügt der im Apparate befindliche Sauerstoff, die Oxydation zur Salpetersäure zu vermitteln, nur kleine Mengen, 1 bis 1.5 mg salpetrige Säure entstehen daneben. Neben der Untersalpetersäure entsteht als Zwischenproduct ein schwer absorbirbares Gas, welches wahrscheinlich Salpetrigsäureanhydrid ist. Bei Gegenwart von Platinblech sowie bei erhöhter Temperatur entstehen grössere Mengen salpetrige Säure; es ist darum für gute Kühlung der Vorlagen zu sorgen. Die mit den Oxydationsproducten des Stickstoffes beladene alkalische Flüssigkeit wird mit einer gemessenen Menge titrirter Schwefelsäure 10 Minuten lang gekocht, wonach die vorhandene Säure mit Normal-Natronlauge zurückgemessen wird. Es ist dabei aller Stickstoff in der Form von Salpetersäure vorhanden, da die salpetrige Säure durch Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung weiter oxydirt wird. Es wird betont, dass die beschriebene Methode den sonst gebräuchlichen in vieler Hinsicht, namentlich auch an Genauigkeit überlegen ist; eine Reihe von Belegzahlen spricht dafür; nur bei Gegenwart von organischen Substanzen treten merkbare Verluste auf. Ueber die Einzelheiten der Versuche ist das Original nachzulesen, in welchem auch noch ein kleiner Apparat abgebildet ist, mit Hülfe dessen man erkennt, ob die Luft durch Kohlensäure genügend verdrängt ist.

F. Mylius.

Zur Bestimmung des Schwefels in Cokes, von L. Blum (*Zeitschr. anal. Chem.* **27**, 445—452). Die verschiedenen Methoden der Schwefelbestimmung in Cokes werden kritisch besprochen, und es wird bestätigt, dass bei den Methoden, welche auf der Anwendung flüssiger Oxydationsmittel beruhen, wie Kaliumchlorat und Salzsäure oder Bromsalzsäure, nicht aller Schwefel in Schwefelsäure übergeführt

wird. Nur das Schmelzen mit einem Gemisch aus 16 Theilen Chlornatrium, 8 Theilen Salpeter und 4 Theilen Soda nach W. Crossley giebt zuverlässige Resultate. Den Grund, weswegen der Schwefel so schwer oxydirt wird, sieht Blum in der Annahme, dass er zum Theil in der Form organischer Verbindungen in den Cokes enthalten ist.

F. Mylius.

Qualitative Trennung des Goldes und Platins von Arsen, Antimon und Zinn von L. L. de Koninck und A. Lecrenier (*Zeitschr. anal. Chem.* 27, 462—463). Die Sulfide der Metalle werden durch Erhitzen im Porzellanschiffchen innerhalb eines mit Vorlage verbundenen 30 cm langen Glasrohres mit Hülfe eines Stromes von Chlorwasserstoff zersetzt; Antimon und Zinn verflüchtigen sich als Chloride, Arsen als Sulfid. Das Verfahren ist also eine Modification der Methode von Fresenius (*diese Berichte* XIX, Ref. 629). F. Mylius.

Bestimmung des Kohlenstoffs in den Eisensorten des Handels von L. L. Koninck (*Zeitschr. anal. Chem.* 27, 463—464). Um zu vermeiden, dass sich bei der Bestimmung des Kohlenstoffs nach der Methode von Creath-Ullgren mit Hülfe von Chromsäure neben Kohlensäure auch Chlor entwickelt (in Folge mangelnden Auswaschens), wird der Zusatz einer kleinen Menge Silbersulfat empfohlen.

F. Mylius.

Ueber die Bestimmung des Rohrzuckergehaltes von Liqueuren, Conditorwaaren und Chocolade, von F. Rathgen (*Zeitschr. anal. Chem.* 27, 433—445). Das Verfahren, Rohrzucker, sowohl den gegenwärtigen, als den ursprünglich vorhandenen und nachträglich invertirten, in den in der Ueberschrift genannten Genussmitteln auf polarimetrischem Wege zu bestimmen, wird näher erläutert und an Beispielen anschaulich gemacht. Wo ein wässriger Auszug hergestellt werden muss, verwendet man zweckmässig Blutkohle zum Entfärben und gefällte Thonerde zum Klären der Flüssigkeit. F. Mylius.

Ueber die durch inactive Substanzen bewirkte Aenderung der Rotation der Weinsäure und über Anwendung des Polaristrobometers bei der Analyse inactiver Substanzen, von Richard Přibram (*Monatsh. für Chem.* 9, 485—504). Verfasser hat die bereits von Biot und Landolt beobachtete Aenderung der Rotation der Weinsäure unter dem Einflusse nachfolgender inactiver Substanzen nach dem früher (vergl. folgende Abhandlung) geschilderten Verfahren bestimmt und aus seinen Resultaten folgende Formeln berechnet, in welchen x den Procentgehalt der Lösung an der betreffenden inactiven Substanz und α_D die durch letztere bewirkte Verminderung der Rotation bedeutet. I. Aceton. Die Versuche wurden mit wässerigen Weinsäurelösungen von 3 verschiedenen Concentrationen (c = Gramm

Weinsäure in 100 ccm Lösung) angestellt. Für c = 4.8662 resp. 9.389 resp. 18.786 ergab sich α_D = 1.402 — 0.0145 x resp. = 2.582 — 0.027 x resp. = 4.674 — 0.0483 x.

II. Alkohole. Die Versuche erstrecken sich auf Lösungen, welche 10 pCt. Weinsäure und wechselnde Mengen von Wasser und betr. Alkohol enthalten; 1) Methylalkohol: α_D = 2.624 — 0.007122 x — 0.0001114 x^2; 2) Aethylalkohol: α_D = 2.624 — 0.014096 x — 0.0001772 x^2; 3) *n*-Propylalkohol: α_D = 2.624 — 0.024296 x — 0.0002052 x^2. Diese und andere Beobachtungen ergaben ferner, dass der Einfluss der Alkohole, welcher sich in einer Verminderung der Rotation ausprägt, mit wachsendem Moleculargewicht des Alkohols zunimmt, und zwar derartig, dass durch Octylalkohol die ursprünglich rechtsdrehende Weinsäurelösung Linksdrehung annimmt; dagegen scheint die Form des Alkoholmoleküls ohne Einfluss, insofern *n*- und *i*-Propylalkohol eine gleich grosse Verminderung bewirken. — Auch die Säureester rufen eine Verminderung der Rotation hervor.

III. Säuren. Die untersuchten Lösungen enthielten 3.974 g Weinsäure auf 40 ccm einer wechselnden Mischung von Wasser und Säure. Es wurde gefunden 1. für Ameisensäure α_D = 2.597 — 0.02132 x; 2. für Essigsäure α_D = 2.597 — 0.0254 x; 3. für Propionsäure[1]) α_D = 2.565 — 0.0288 x. Hiernach steigt also, ähnlich wie bei den Alkoholen, der Einfluss der Säuren auf die Drehung der Weinsäure mit wachsendem Moleculargewichte der betr. Säure. Vergleicht man den Einfluss der Mono-, Di- und Trichloressigsäure mit demjenigen der Essigsäure, so zeigt sich ebenfalls fortschreitende Verminderung der Rotation mit wachsendem Moleculargewichte; dagegen wird durch Amidosäuren (Glycocoll, Alanin) die Rotation gesteigert. — Durch Umkehrung der oben gegebenen Formeln wird sich der Procentgehalt einer Weinsäurelösung an Aceton sowie an den genannten Alkoholen und Säuren aus der Drehung erschliessen lassen (vergl. Landolt, *diese Berichte* XXI, 191). Gaoriel.

Ueber den Einfluss der Gegenwart inactiver Substanzen auf die polaristrobometrische Bestimmung des Traubenzuckers, von Richard Přibram (*Monatsh. f. Chem.* 9, 395—405). Siehe die Mittheilung des Verfassers in *diesen Berichten* XXI, 2599.

Gabriel.

Bestimmung des Senfölgehaltes in Cruciferensamen von O. Förster (*Landwirthsch. Versuchsstat.* 35, 209—214). Die Bestimmung beruht auf der Ueberführung des Senföls durch Ammoniak in Thiosinnamin und der Zersetzung desselben durch Quecksilberoxyd an Stelle des von E. Dietrich vorgeschlagenen Silbernitrats. Das Quecksilberoxyd kommt frisch gefällt in heisser Mischung zur Anwendung.

---

[1]) Die Säurelösung enthält nur 3.970 g Weinsäure auf 40 ccm.

Das entstehende Quecksilbersulfid wird mit Hülfe einer vierprocentigen Cyankaliumlösung vom unverbrauchten Oxyd befreit, mit Wasser gewaschen, auf dem Filter bei 100—110° getrocknet und gewogen. Das Gewicht des Niederschlages mit 0.4266 multiplicirt ergiebt das Gewicht des vorhandenen Senföles. Zur Bestimmung des Senföls in Cruciferen-Samen bezw. -Oelkuchen werden 25 g derselben im gepulverten Zustande langsam mit Wasserdämpfen behandelt, bis das Destillat 200 ccm beträgt; dasselbe kommt sogleich mit 50 ccm alkoholischen Ammoniaks in Berührung. Nach 12 stündigem Stehen der Mischung erfolgt die weitere Behandlung mit Quecksilberoxyd. F. Mylius.

Ueber eine angebliche Reaction des Phloroglucins, von Cazeneuve und Hugounenq (*Bull. soc. chim.* 59, 339—341). Nach Weselsky lässt sich Phloroglucin nachweisen, wenn man eine Lösung von Anilinnitrat mit einer sehr verdünnten Lösung von Phloroglucin und darauf mit Kaliumnitrit versetzt. Die Mischung färbt sich allmählich gelb, dann orange und schliesslich wird ein zinnoberrother Niederschlag von Azobenzolphloroglucin erhalten. Verfasser hat nun gefunden, dass eine Anzahl Phenole: Phenol, Resorcin, Orcin, α- und β-Naphtol dieselbe oder ähnliche Reactionen geben, wenn sie in wässriger Lösung (1/2000) angewendet werden. Schertel.

Ueber die Bestimmung des Glyceringehaltes von Rohglycerin, von Rudolf Benedikt und Mathias Cantor (*Monatsh. f. Chem.* 9, 521—526). 1 bis 1.5 g Rohglycerin werden in einem 100 ccm-Kölbchen mit 7—8 g Essigsäureanhydrid und 3 g Natriumacetat 1—1.5 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, nach dem Abkühlen mit 50 ccm Wasser versetzt, bis zum Sieden am Rückflusskühler erwärmt, dann filtrirt und nach völligem Erkalten mit verdünnter (höchstens 1/2 normaler) Natronlauge genau neutralisirt. Nun werden 25 ccm etwa 10 procentiger Natronlauge zugesetzt, die Lösung 1/4 Stunde lang aufgekocht und alsdann der Ueberschuss der Lauge mit Säure zurücktitrirt: dadurch erfährt man die während des Kochens verschwundene Menge freien Alkalis, welche zur Verseifung des Triacetins verbraucht worden ist und von welcher also je 1 ccm normal gleich 0.03067 g Glycerin zu setzen ist. — Zur Untersuchung eines Fettes auf einen Gehalt an Di- und Monoglyceriden eignet sich ein ähnliches Verfahren, da diese beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Triglyceride übergeführt werden. Gabriel.

Zwei Messinstrumente mit Patenthahn von Greiner und Friedrichs (*Zeitschr. anal. Chem.* 27, 470—471). Abbildung zweier Büretten, bei denen Abfluss und Zufluss durch denselben (doppelt durchbohrten) Hahn erfolgt. F. Mylius.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 18. Juli 1888.

Allgemeine Verfahren. Chemisches Laboratorium für die Grossindustrie, Dr. Paul Degener in Berlin. Verfahren zur Entfärbung durch organische Stoffe gefärbter Flüssigkeiten. (D. P. 44063 vom 24. September 1887, Kl. 12.) Zur Entfärbung dient eine Kohle, welche durch Glühen von eingedampften, alkalischen Holz-, Stroh-, Torf- oder Braunkohlelaugen bei mehr oder weniger vollkommenem Luftabschluss und Auslaugen des Alkalicarbonats erhalten wird. Dieselbe wird ähnlich der rohen Thierkohle mit Salzsäure behandelt, ausgewaschen und getrocknet, worauf sie nochmals unter Luftabschluss geglüht werden kann.

Apparate. J. Sudmann in Hamburg. Metallthermometer. (D. P. 43719 vom 27. October 1887, Kl. 42.) Die Compensationsstangen dieses Metallthermometers greifen nicht direct an dem Zeigerwerk an, sondern vermittelst einer sogenannten Mitnehmerscheibe, auf welche die Durchbiegung der Compensationsstangen stets gleichmässig und proportional den Temperaturschwankungen übertragen wird, so dass die Gradeintheilung der Scala durchweg gleichmässig sein und unabhängig von dem Thermometerwerk vorgenommen werden kann, sobald der Gesammtausschlagswinkel des Zeigers der Gradeintheilung entsprechend regulirt werden kann.

W. Schmidt in Halberstadt. Vorrichtung zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes hochgespannter Dämpfe. (D. P. 43728 vom 24. December 1887, Kl. 42.) Der Apparat besteht aus einem Reductionsventil zur Ueberführung des hochgespannten Dampfes in überhitzten Dampf von niederer Spannung und einem mit Manometer versehenen Flüssigkeitsgefäss. In letzterem erzeugt der um dasselbe strömende erhitzte Dampf durch Wärmeabgabe eine der Temperatur desselben entsprechende Spannung, aus der an einer empirisch festgestellten Scala des Manometers der Feuchtigkeitsgehalt des Dampfes bestimmt wird.

Bergbau. F. von Ehrenwerth in Heft, Kärnthen. Verfahren und Vorrichtung zum Wegthun (Abbrennen) von Sprengschüssen in Bohrlöchern mittelst elektrischer Zündung. (D. P. 43443 vom 22. October 1887, Kl. 5.) Verfahren und Vorrichtung bezwecken, ein gefahrloses Sprengen in Bergwerken mit schlagenden Wettern zu ermöglichen. Zu dem Ende wird das mit Wasser gefüllte Bohrloch mit einem geschlossenen starkwandigen Metallballon, welcher eine Sprengpatrone enthält und ebenfalls gänzlich oder theilweise mit Wasser gefüllt ist, durch Schraubverschluss in dichte Verbindung gebracht, worauf die Entzündung der Sprengpatrone auf elektrischem Wege erfolgt. Der Ballon selbst wird vor dem Entzünden der Sprengpatrone auf passende Weise mittelst Ketten aufgehängt. Durch den Wasserbesatz soll die Berührung der von der Explosion herrührenden glühenden Gase mit der umgebenden Luft verhindert werden.

Metalle. von Krohn in Gotha. Amalgamir-Apparat mit Rührwerk. (D. P. 43118 vom 13. Juli 1887, Kl. 40.) Der Apparat besteht aus einer mittelst Excenters auf- und abwärts bewegten Quickschale, dessen Rührwerk ausser der Rotation auch die Bewegung der Quickschale mitmacht. Die Schale selbst ist in zwei verschieden grosse Abtheilungen geschieden; in die kleinere fliesst die Trübe zunächst, in der grösseren findet die Verquickung unter Einwirkung des Rührwerks statt. Um der Schale bei dem Exenter-Antrieb nur eine auf- und abwärtsstehende Bewegung zu gestatten, ist dieselbe am Fussboden durch vier Spiralfedern zur Verhinderung der seitlichen Bewegung befestigt.

A. Vogelmann in Magdeburg. Centrifugal-Amalgamator. (D. P. 43473 vom 10. Juli 1887, Kl. 40.) Der Apparat besteht aus einer von unten angetriebenen rotirenden konischen Amalgamirpfanne. Der mittlere Theil der Pfanne ist mit Quecksilber bis etwas über einen daselbst gelagerten Rost bedeckt; in die Mitte dieses aus einer durchlöcherten Platte bestehenden Rostes mündet ein Trichterrohr ein, durch welches die Quarztrübe zugeführt wird, welche daher gezwungen ist, sich beim Passiren der Quecksilberschicht in feine Ströme zu vertheilen, um durch die Löcher des Rostes hindurch zu gelangen. Bei der Rotation der Pfanne breitet sich das Quecksilber in Folge der Centrifugalkraft nach der Peripherie hin aus und bedeckt den Boden der Pfanne mit einer dünnen, verhältnissmässig sehr grossen Schicht. Die verarbeitete Trübe fliesst über den Rand der Pfanne in eine Ablaufrinne ab. Um dem sogenannten Krankwerden des Quecksilbers vorzubeugen, werden permanent elektrische Ströme durch die Quecksilberschicht geleitet, welche in der Weise durch den Apparat selbst erzeugt werden, dass ein an dem Boden der Pfanne aussen ange-

brachter Kupferring über dem negativen und positiven Pole eines oder mehrerer unter dem Boden der Pfanne angeordneter Hufeisenmagnete rotirt.

S. Th. Dahl in Bömmelöen, Norwegen. Neuerung an Amalgamatoren. (D. P. 44122 vom 13. Januar 1888, Kl. 40.) Um bei Amalgamatoren mit horizontalen stationären Amalgamationspfannen, ohne Rücksicht auf deren Grösse, eine möglichst gleichförmige Schnelligkeit über die ganze Amalgamirungsfläche zu erhalten, ist statt der üblichen ganzen Kreisfläche nur ein ringförmiger Behälter aufgemauert, in welchem mittelst eines in demselben rotirenden Rührwerks die Verquickung bewirkt wird. Die Trübe wird von oben her unter Druck der inneren Kante des ringförmigen Behälters unten, also an der Stelle, wo die Amalgamation ihren Anfang nimmt, zugeführt. Der Unterbau des Apparates besteht aus cementirtem Mauerwerk, dessen mittlerer Theil das Fundament der das Rührwerk tragenden verticalen Welle bildet. Auch bei diesem Apparat wird durch Hindurchleiten elektrischer Ströme von einer Dynamomaschine durch das Rührwerk und das Quecksilber hindurch das letztere rein und zur Amalgamation geeignet erhalten.

J. E. Rogerson in Wolsingsham bei Darlington, J. Gr. Statter in West-Drayton, Middlesex und J. Shannan Stevenson in South Shields, Durham. Neuerung an elektro-magnetischen Oefen. (D. P. 43470 vom 9. Juni 1887, Kl. 40.) Um dem zwischen den Elektroden eines elektrischen Schmelzofens sich bildenden Lichtbogen jede gewünschte Form geben zu können; sind zur Seite des Ofens kräftige Elektromagneten angebracht, welche dem Ofen genähert und von ihm entfernt werden können. Die Anwendung derselben beruht auf der bekannten Erscheinung, welche hervorgerufen wird, wenn man einen Magneten mit seinem Pol rechtwinklig gegen den Lichtbogen elektrischer Bogenlampen stellt, wodurch der Lichtbogen nahezu rechtwinklig zur Richtung der magnetischen Kraftlinie abgelenkt wird.

Organische Verbindungen. R. Weiss in Zossen. Verfahren zur Darstellung von Essigsäure unter gleichzeitiger Gewinnung von Kohle. (D. P. 43979 vom 22. September 1887, Kl. 12.) Holz, Torf und andere kohlenstoffhaltigen Materialen werden in einer von aussen erhitzten Retorte direct durch heisses Kohlenoxydgas, Wassergas, Generatorgas oder ein anderes sauerstofffreies kohlenoxydgashaltige Gas erhitzt und der trockenen Destillation unterworfen.

von Dechend in Berlin. Verfahren zur Reduction von Nitroverbindungen mittelst Zinkstaub und Eisen oder ohne letzteres unter Anwendung wässriger Salzlösungen. (D. P. 43230 vom 9. Februar 1887, Kl. 22.) Der Darstellung von Azoxy-

benzol aus Nitrobenzol mit Alkohol und Alkalihydroxyd haftet der Uebelstand an, dass durch die Bildung sogenannter Metallimidverbindungen ein grosser Theil des Nitrobenzols verloren geht. Bei der Verwendung von Zinkstaub, mit oder ohne Eisen, unter Vermittelung von wässrigen Salzauflösungen wird dagegen leicht ein Gemenge von Azoxybenzol und Anilin erhalten, während Zinkstaub mit concentrirter Alkalilauge aus Nitrobenzol bekanntlich Hydrazobenzol erzeugt. Zur Ausführung des neuen Reductionsverfahrens wird entweder das Gemisch des Nitrobenzols mit der wässrigen Salzlösung auf den Siedepunkt des letzteren erhitzt und dann der Zinkstaub allmählich eingetragen, oder es wird zuerst das Nitrobenzol erwärmt und darauf allmählich ein Brei von Zinkstaub und Salzlösung zugegeben; auch lässt sich die Reduction durch gleichzeitiges Erwärmen der drei Reagentien bewerkstelligen. Ein Zusatz von Alkohol oder anderen Lösungsmitteln des Nitrobenzols erleichtert zwar den Eintritt der Reaction, ist aber kein unbedingtes Erforderniss derselben. Als Salzlösung wurde im Besondern Chlorcalciumlauge benutzt, doch eignen sich anscheinend alle wasserlöslichen Salze und zwar Natrium-, Kalium-, Ammonium- und Magnesiumchlorid, Kaliumcarbonat und -Acetat. Die Quantität des aufgelösten Salzes beeinflusst die Wirkungsfähigkeit des Zinkstaubs, doch bemerkt die Patentschrift ausdrücklich, dass die angeführten Salze auch dann noch wirken, wenn ihre wässrige Auflösung selbst unter den als günstigste Temperaturhöhen beobachteten Graden (Calciumchlorid 103—115°, Kaliumcarbonat 101—130°, Natriumchlorid 104—110°) sieden, d. h. es ist nicht die Erhöhung der Siedetemperatur durch das Salz, sondern das letztere selbst das Wirksame bei der Reduction. In gleicher Weise wie Nitrobenzol lassen sich sämmtliche bisher daraufhin geprüften Nitroverbindungen mit Hülfe von Zink durch Salzlösung leicht reduciren; so die folgenden: *o*- und *p*-Nitrotoluol, flüssiges Nitroxylol, *α*-Nitronaphtalin, Nitrobenzaldehyd, *p*-Nitrobenzylchlorid, *o*-Nitrophenol, Nitrophenetol, Nitrobenzolsulfosäure, Dinitrobenzol, Nitrokresol und Pikrinsäure.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Ketonsäureestern und Ketoketonen durch Einwirkung zweier Säureester aufeinander oder von Säureestern auf Ketone bei Gegenwart von Natriumalkylaten. (D. P. 43847 vom 7. Juli 1887. Zusatz zum Patent 40747[1]) vom 20. Februar 1887, Kl. 22.) Zu den Säureäthern, deren Säureradicale sich bei Gegenwart von Natriumalkylaten in andere Säureäther oder in Ketone einführen lassen, gehören ausser den im Hauptpatent genannten noch die Aether der Oxalsäure, der Ameisensäure, der Essigsäure und ihrer Homologen. — So liefert

[1]) Diese Berichte XX, 3, 665.

Oxaläther mit Essigäther und Natriumäthylat den schon von Wislicenus (diese Berichte XIX, 3225) beschriebenen Oxalessigäther nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + CH_3COOC_2H_5 + NaOC_2H_5$$

$$= \begin{array}{l} COCHNaCOOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + C_2H_5OH.$$

In gleicher Weise entsteht aus Oxaläther und Acetophenon bei Gegenwart von Natriumäthylat Acetophenonoxaläther (Benzoylbrenztraubensäureäther)

$$C_6H_5COCH_2COCOOC_2H_5$$

eine in farblosen Prismen krystallisirende, bei 43° schmelzende Verbindung, welche in Alkalien leicht löslich ist und beim Erwärmen damit in die Salze der bei 156—157° schmelzenden Benzoylbrenztraubensäure übergeht. — Aceton und Oxaläther vereinigen sich bei Gegenwart von Natriumäthylat äusserst leicht zu dem Natriumsalz des Acetonoxaläthers oder Acetylbrenztraubensäureäthers

$$CH_3COCH_2COCOOC_2H_5.$$

Der mittelst Säuren abgeschiedene Aether ist ein farbloses, im Vacuum unzersetzt destillirbares Oel, welches unter 40 mm Druck bei 132 bis 133° siedet. Die aus dem Aether durch Verseifung gewonnene Acetylbrenztraubensäure $CH_3COCH_2COCOOH$ krystallisirt in glänzenden, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslichen Prismen vom Schmelzpunkt 91—92°.

Essigäther und Acetophenon geben bei Anwesenheit von Natriumäthylat Acetylacetophenon:

$$CH_3COOC_2H_5 + CH_3COC_6H_5 + NaOC_2H_5$$
$$= CH_3COCH(Na)COC_6H_5 + C_2H_5OH.$$

Die aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes ausgefällte Verbindung ist identisch mit dem aus Benzoëäther und Aceton dargestellten, bereits von E. Fischer auf anderem Wege erhaltenen Benzoylaceton (diese Berichte XVI, 2239). — Vermittelst Propionsäureäther erhält man die entsprechende Verbindung: Propionylacetophenon $C_2H_5COCH_2COC_6H_5$, ein Oel, welches bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung, im Vacuum unzersetzt destillirbar ist. — In gleicher Weise entsteht aus Ameisenäther, Acetophenon und Natriumäthylat das Formylacetophenon (Benzoylaldehyd) $C_6H_5COCH_2COH$ nach der Gleichung:

$$C_6H_5COCH_3 + CHOOC_2H_5 + NaOC_2H_5$$
$$= C_6H_5COCH(Na)COH + C_2H_5OH.$$

Aus der wässerigen Lösung des zunächst entstehenden Natriumsalzes wird durch Essigsäure das Formylacetophenon als gelbliches

Oel abgeschieden, welches im Vacuum fast unzersetzt destillirt werden kann. — Die Anwendung alkoholfreier Natriumalkylate ist in diesen Fällen nicht erforderlich; die Condensation erfolgt schon, wenn man die betreffenden Gemische mit einer Lösung von Natrium in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt oder gelinde erwärmt. — Die beschriebenen Körper sind sämmtlich ausgezeichnete Hypnotica und sollen als solche in der Medicin Verwendung finden. Ausserdem sind diese Körper sämmtlich gegen Hydrazine und deren Sulfosäuren äusserst reactionsfähig und führen so behandelt zu Körpern, die für die Farbentechnik von Wichtigkeit zu werden versprechen. — Als Beispiel diene die Darstellung des Acetylbrenztraubenäthers: Zu einer Lösung von Natrium (1 Atom) in Alkohol wird unter guter Abkühlung ein Gemenge von 1 Molekül Oxaläther und 1 Molekül Aceton allmählich zugefügt. Die Mischung ist nach kurzer Zeit zu einem hellgelben krystallinischen Brei erstarrt, den man absaugt und durch Zufügen von Mineralsäuren zersetzt. Der abgeschiedene ölförmige Aether wird durch Destilliren unter vermindertem Druck gereinigt.

Zucker. W. Knauer in Calbe a. S. Apparat zum Bläuen des Zuckers in der Centrifuge. (D. P. 43 460 vom 2. October 1887 Kl. 89.) Ueber der Centrifuge, in welcher der Zucker gedeckt wird, ist ein Saftheber oder Montejus aufgestellt, welcher das Ultramarin- oder Blauwasser mittelst eines Zerstäuberrohres in die Centrifuge drückt, wo auf diese Weise die Bläuung gleichmässiger wie bisher bewirkt werden soll.

C. Steffen in Wien. Auslauge-Batterie für Zucker oder Zuckerfüllmasse. (D. P. 43 484 vom 4. Mai 1887, Kl. 89.) Die Batterie besteht aus mehreren Wasch- oder Nutschgefässen mit Siebboden und aus über den Nutschgefässen aufgestellten Zellengefässen, d. h. Gefässen, welche durch verticale Scheidewände in zahlreiche Abtheilungen oder Zellen getheilt sind, deren jede durch einen oberen Hahn von einer gemeinsamen Zuflussrohrleitung aus gefüllt und durch einen unteren Hahn und eine gemeinsame Abflussleitung in das Wasch- oder Nutschgefäss entleert werden kann. Der Abfluss des Waschgefässes ist mit der Zuflussleitung für die folgende gleiche Gefässcombination verbunden. In dieser Auslaugebatterie wird der rohe Zucker oder die Zuckerfüllmasse wie in einer Diffusionsbatterie mit immer reineren Zuckerlösungen systematisch ausgewaschen oder ausgelaugt.

A. Schubmann in Düttlenheim bei Strassburg i./E. Verfahren zur Herstellung von Dextrin[1]). (D. P. 43772 vom 8. April 1887, Kl. 89.) Nach dem neuen Verfahren, welches die Ge-

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 113 und 382.

winnung eines rein weissen, fast vollständig geruch- und geschmacklosen Dextrins im Gegensatz zu dem bisher bekannten durch Besprengen von Stärke mit Säuren und Rösten dargestellten Handelsproduct ermöglichen soll, wird Stärke (100 Theile), welche vorher mit etwa 1 pCt. einer Säure (Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure) in der Kälte aufgeschlossen und dann wieder entsäuert ist, mit etwa $^1/_2$ Theil gesättigter Schwefligsäurelösung und 400—500 Theilen Wasser unter einem Drucke von 4 Atmosphären behandelt. Die Umwandlung ist beendet, sobald sich Spuren von Glycose zeigen. Die filtrirte Lösung wird eingedampft oder vorher noch einmal im Autoclaven, im Oelbade oder mit überhitztem Dampfe auf etwa 150 bis 160° C. erhitzt, um dadurch die Löslichkeit des festen Dextrins in kaltem Wasser zu erhöhen.

A. Corr in Brüssel. Neuerung an Trockenapparaten für frische Rüben, Rübenschnitzel und andere Stoffe. (D. P. 43993 vom 17. September 1887, Kl. 89.) Im Innern des, einen verticalen Cylinder bildenden, zur Gattung der sogen. Tellertrockenapparate gehörigen Apparates sind eine Anzahl von Siebplatten mittelst Scharnieren geneigt aufgehängt. Ueber denselben sind Abstreichbürsten an einer mittleren Welle angeordnet, welche bei Drehung der letzteren die Rübenschnitzel von einer Siebplatte auf die andere befördern. Gleichzeitig wird die Welle sammt den Siebplatten in senkrecht rüttelnde Bewegung versetzt, während von unten her ein Strom heisser Luft durch den Apparat geleitet wird.

Berlin, den 1. August 1888.

Farbstoffe. Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel in Lindenau-Leipzig. Neuerung an dem durch Patent No. 42227 geschützten Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen. (D. P. 43486 vom 24. Juni 1887. Zusatz zum Patent 42227[1]) vom 8. März 1887, Kl. 22.) Nimmt man an Stelle des im Hauptpatente 42227 verwendeten Benzidinsulfates eine äquivalente Menge Tolidinsulfat, so erhält man auf analoge Weise eine Reihe von ähnlichen Farbstoffen, welche in der Nüance etwas blauer sind als die entsprechenden Benzidinfarbstoffe. Die einfachen Farbstoffe erhält man nach folgendem Beispiel: Das aus 31 kg Tolidinsulfat als Paste

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 156.

erhaltene Diamidodibenzolazoditolyl wird mit 300 L Wasser und 50 kg concentrirter Salzsäure unter Eiskühlung verrührt und allmählich mit so viel Natriumnitrit versetzt, bis ein geringer Ueberschuss von salpetriger Säure nachweissbar ist. Hat man zur völligen Diazotirung 14 kg Natriumnitrit verbraucht, so lässt man die filtrirte Tetrazolösung in eine kalte Lösung von 22 kg Resorcin in 200 L Wasser und 25 kg Soda einlaufen; der Farbstoff scheidet sich als brauner, in Wasser unlöslicher Niederschlag aus, welcher abfiltrirt, ausgewaschen und als Paste zum Färben verwendet wird. — Die gemischten Farbstoffe erhält man nach folgendem Beispiel: Das wie oben erhaltene Tetrazodibenzolazoditolyl lässt man in eine Lösung von 31.8 kg krystallisirten Natriumnaphtionat und 46 kg Natriumacetat in 100 L Wasser einlaufen. Nach einstündigem Rühren fügt man 11 kg Resorcin, in 100 L Wasser gelöst, hinzu und lässt einen Tag stehen oder erwärmt einige Stunden auf 30 bis 50°, oder neutralisirt mit Soda; der gebildete Farbstoff wird abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen und als Paste verwendet, oder getrocknet als in heissem Wasser leicht lösliches Natriumsalz zum Färben verwendet.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des Metaamidophenolphtaleïns. (D. P. 44002 vom 13. November 1887, Kl. 22.) Durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit *m*-Amidophenol bei Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure entsteht der Prototyp einer ganzen Reihe von gelb bis violettrothen Phtaleïnfarbstoffen, welche als »Rhodamine« bezeichnet werden. Dieselben sind den Fluoresceïnen analog constituirt und unterscheiden sich von diesen insbesondere durch die entgegengesetzte Natur der beiden salzbildenden Gruppen, wie aus folgenden Formeln erkennbar ist:

Fluoresceïn $C_{20}H_{10}O_3(OH)_2$,
Rhodamin $C_{20}H_{10}O_3(NH_2)_2$.

Das einfachste Glied dieser Reihe, das Rhodamin par excellence, wird in folgender Weise dargestellt: 1.4 kg krystallisirtes salzsaures *m*-Amidophenol werden in 10 kg Schwefelsäure (66° B.) nach und nach unter fortwährendem Umrühren eingetragen, nach erfolgter Auflösung werden 2 kg Phtalsäureanhydrid hinzugesetzt, und das Gemisch 3 bis 4 Stunden auf 180—190° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die dunkelrothbraune Schmelze in circa 80 L Wasser gelöst und die filtrirte Lösung mit Kochsalz gefällt. Nach 12stündigem Stehen wird das krystallinisch ausgeschiedene salzsaure Rhodamin abfiltrirt und durch wiederholtes Umlösen aus heissem salzsäurehaltigem Wasser vollends gereinigt. In reinem Zustande bildet der so erhaltene Farb-

stoff grüne metallglänzende Krystallblättchen, die sich leicht in Alkohol, schwierig in kaltem, besser in heissem Wasser mit gelber Farbe lösen. Die verdünnten Lösungen zeigen eine lebhafte grüne Fluorescenz. — Auf Zusatz von Kalilauge scheidet sich aus einer wässerigen Rhodaminchlorhydratlösung die freie Farbbase in schwer löslichen Krystallschuppen ab. Die Lösungen des Rhodamins in condensirter Salz- oder Schwefelsäure sind gelb und zeigen keine Fluorescenz. Eine alkoholische Lösung des Farbstoffs färbt sich auf Zusatz von Brom eosinroth und scheidet, mit Wasser vermischt, einen scharlachrothen in Alkalien löslichen Niederschlag ab. Die Rhodaminsalze zeigen erhebliche Verwandtschaft zu Tanninbeizen und werden mit Hilfe derselben in gelblichrothen Tönen auf Pflanzenfasern fixirt. Zu Wolle und Seide hat der Farbstoff geringere Affinität. — In dem gewöhnlichen Rhodamin lassen sich die Amidwasserstoffe desselben durch Behandlung mit Alkylhalogenen gegen Methyl, Aethyl, Benzyl austauschen, wodurch rothe Farbstoffe von werthvollen Färbe-Eigenschaften erhalten. Methylirte Rhodamine werden z. B. so dargestellt, dass 1 Theil Rhodaminchlorhydrat mit 3 Theilen Jodmethyl und 6 Theilen Methylalkohol im Autoclaven während 3—4 Stunden auf 150° erhitzt werden. Aus dem Reactionsproduct destillirt man die flüchtigen Bestandtheile ab, setzt die Farbbase durch Kalilauge in Freiheit, extrahirt mit Benzol und scheidet aus den Benzolextracten den alkylirten Farbstoff durch Salzsäure in Form seines Chlorhydrats ab. Diese alkylirten Rhodamine lassen sich indessen vortheilhafter durch Condensation möglichst reiner alkylirter *m*-Amidophenolderivate mit Phtalsäureanhydrid darstellen. Was zunächst die Darstellung dieser bisher noch unbekannten alkylirten *m*-Amidophenole anlangt, so sei als Beispiel für die Darstellung die des Dimethyl-*m*-amidophenols (Schmelzpunkt 86°) angeführt.

Die bekannte *m*-Amidoverbindung des Dimethylanilins wird in verdünnter sschwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit diazotirt und die erhaltene gelöste Diazoverbindung bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird mit Soda übersättigt und der Phenolkörper mit Aether oder Benzol extrahirt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels, Destillation des Rückstandes im Vacuum und Krystallisation aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn erhält man das Dimethyl-*m*-amidophenol in farblosen Krystallen. — Diese Dialkylderivate des *m*-Amidophenols lassen sich auch durch directe Behandlung des *m*-Amidophenols mit den betreffenden Alkylhalogenen oder einfachen durch Erhitzen des *m*-Amidophenolchlorhydrats mit Methyl- bezw. Aethylalkohol darstellen. Aus diesen alkylirten *m*-Amidophenolen lassen sich nun durch Condensation mit Phtalsäureanhydrid die entsprechenden Rhodamine z. B. das Tetra-

methylrhodamin, in folgender Weise darstellen: In einem mit Rührwerk versehenen emaillirten Kessel wird mittelst eines Oelbades eine Mischung von 10 kg Dimethyl-*m*-amidophenol mit 12 g Phtalsäureanhydrid bei möglichstem Luftausschluss 4—5 Stunden auf 170—175° erhitzt. Das grüne krystallinische Schmelzprodukt besteht hauptsächlich aus dem phtalsauren Salze des Tetramethylrhodamins, welches aus Alkohol rein erhalten wird. — Dasselbe wird wegen seiner Wasserunlöslichkeit zweckmässig in das wasserlösliche Chlorhydrat übergeführt, indem man das Phtalat mit heisser Sodalösung zerlegt und die rückständige Farbbase durch directe Behandlung mit Salzsäure in das salzsaure Salz umwandelt. Dasselbe zeigt in Lösung eine starke orangegelbe Fluorescenz. Die hieraus abgeschiedene Farbbase löst sich sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol. Dieselbe färbt animalische Faser in neutralem oder schwach essigsaurem Bade von Rosa bis zum vollen Carmoisinroth.

Anstriche u. dergl. A. Steffen in Berlin. Verfahren zu Darstellung eines gut deckenden Oelanstriches. (D. P. 43855 vom 11. November 1887, Kl. 22.) Der Anstrich, welcher sich besonders für Flächen, die den Einflüssen der Witterung ausgesetzt sind, z. B. für Kutschen, Wagen und andere Fahrzeuge, auch für Gebäude und natürlich auch für Möbelstücke und Innendecorationen eignet, besteht aus einer Mischung von fein gemahlenem calcinirtem Gyps und Leim (im Mischungsverhältniss von etwa 3 bis 6 pCt. Leim), die mit Wasser angerührt wird, so dass sie mit einem Pinsel bequem aufgetragen werden kann; auf diesen Grund wird alsdann, nachdem er ordentlich trocken ist, ein Ueberzug von Oel oder Firniss aufgetragen, wodurch ein zweckmässiger und wohlfeiler, gut deckender Anstrich erzielt wird. Der Grund haftet an der zu bestreichenden Fläche sehr fest und bildet einen widerstandsfähigen festen Anstrich, der zwar an sich atmosphärischen Einflüssen keinen erfolgreichen Widerstand zu leisten vermag, aber Oel aufzunehmen im Stande ist. Wird jedoch der Oelfarbenanstrich direct auf den Grund aufgetragen, so würde infolge der Aufsaugefähigkeit dieses Grundes für Oel der Oelfarbe ein Theil ihres Oeles entzogen. Die Anwendung von Oel allein ohne Mischung mit Farbe direct auf dem Grunde von calcinirtem Gyps und Leim vermeidet diese Schwierigkeit. — Für Anstriche auf Holzwerk genügt ein einfacher Anstrich mit Oel auf dem Grunde von calcinirtem Gyps und Leim. Soll der Anstrich mit calcinirtem Gyps und Leim polirt oder geglättet werden, so kann dies mittelst Sandpapieres oder Bimsteins geschehen; und zwar, um lästiges Stäuben zu vermeiden, am besten unter gleichzeitiger Auftragung des zur Vollendung des Anstriches nöthigen Oeles.

F. M. Lyte in Putney [County of Surrey, England]. Verfahren zur Herstellung von basischem Bleisulfat. (D. P. 44003 vom 25. August 1887, Kl. 22). Man versetzt 4 hl basischer Bleiacetatlösung (spec. Gew. von ca. 1.315 bei 15° C.) mit so viel Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit blaues Lakmuspapier röthet. Darauf erhitzt man das Ganze bis zum Kochen, um das Absetzen des Niederschlages von Bleisulfat zu beschleunigen und nach ungefähr einer Stunde kann man von letzterem die überstehende saure Flüssigkeit abgiessen. Die basische Bleiacetatlösung kann erhalten werden, indem man eine Bleiacetatlösung (spec. Gew. 1.15 bei 15° C.) wiederholt über fein zertheiltes Blei fliessen lässt. Auf dieselbe Weise kann die von dem gefällten Bleisulfat abgegossene saure Flüssigkeit wieder basisch gemacht werden, indem man nöthigenfalls noch etwas Essigsäure hinzufügt. Zu dem gefällten Bleisulfat fügt man, je nach der zu erzeugenden Basicität, mehr oder weniger basische Bleiacetatlösung. Als zweckmässig hat es sich herausgestellt, 2 hl basischer Bleiacetatlösung zu verwenden, falls aus 4 hl einer gleichen Lösung das Bleisulfat hergestellt worden war. Dieses aus Bleisulfat und basischer Bleiacetatlösung bestehende Gemenge wird zum Sieden erhitzt und unter Umrühren während ungefähr einer Viertelstunde im Sieden erhalten, nach welcher Zeit die Lösung fast ihren ganzen Gehalt von überschüssigem Bleioxyd an das Bleisulfat abgegeben hat. Der so entstandene Niederschlag von basischem Bleisulfat kann gewaschen, getrocknet oder durch Abpressen von dem grössten Theil seiner Feuchtigkeit befreit werden und dann zur Herstellung von Anstrichen geeignete Verwendung finden.

J. W. Newell in Boston, V. S. A. Apparat zur Herstellung von Bleioxyd. (D.P.43853 vom 4. October 1887, Kl. 12.) Der Apparat bezweckt die Darstellung von Bleioxyd durch Oxydation von geschmolzenem Blei mittelst erhitzter Luft, ohne dass das Blei oder das Bleioxyd mit den Verbrennungsgasen in directe Berührung kommt und somit eine Verunreinigung durch dieselben ausgeschlossen ist. Zu dem Zweck wird die Luft, welche zur Oxydation des geschmolzenen Bleies dient, in einem System von Röhren, welche in der Feuerung liegen, erhitzt, während die Feuergase nur zur Erhitzung des Gewölbes der Calcinirkammer und zur Erhitzung der Schmelzpfanne dienen. Die Schmelzpfanne besitzt einen Doppelboden, dessen obere Decke durchlöchert ist, aus welchen Durchbohrungen die heisse Luft durch das geschmolzene Blei hindurchgeblasen wird. Das so erhaltene Bleioxyd wird in der oben erwähnten, vom Gewölbe aus erhitzten Calcinirkammer noch einmal und durch besonders in die Kammer eingeblasene erhitzte Luft calcinirt, welche Luft in demselben Erhitzen wie die zur Oxydation des geschmolzenen Bleies dienende Luft erhitzt wird.

Gährungsgewerbe. Ch. F. Blaufus-Weiss in Montpellier (Frankreich). Combinirter Apparat zur continuirlichen Destillation und Concentration. (D. P. 43681 vom 14. April 1887, Kl. 6.) Der Apparat dient zur Alkoholdestillation sowie zum Kochen und Hopfen von Bierwürze; derselbe besteht aus drei Abtheilungen, welche gleiche Form und Construction, aber verschiedene Grösse haben. Jede derselben ist ein gleichmässig weiter, mit einem etwas gewölbten abnehmbaren Deckel versehener aufrechtstehender Cylinder, in dem sich ein zweiter doppelwandiger Heizcylinder befindet, dessen beide Seitenwände oben und unten so mit einander verbunden sind, dass zwischen ihnen ein dampfdicht abgeschlossener Raum bleibt. Dieser letztere dient zur Aufnahme des Heizdampfes und ist in seiner Grösse so bemessen, dass die von ihm gebildete Heizfläche mit dem Gehalte der betreffenden Abtheilung im richtigen Verhältniss steht. Die kleinste Abtheilung entspricht dem Vorwärmer, die mittlere der eigentlichen Destillirblase bekannter Apparate; die grösste kann, da in ihr event. der Hopfenzusatz zur Würze erfolgt, als Braupfanne betrachtet werden. Durch den in den 3 Abtheilungen befindlichen Inhalt wird während der Arbeit Luft gepumpt, welche gleichzeitig mit den verschiedenen Destillaten aus dem Apparat entweicht. Die erste Abtheilung wird durch in den Heizcylinder eingeführten Dampf, die übrigen durch die Destillationsproducte mittels ihrer Heizcylinder erhitzt; zu dem Ende sind die Heizcylinder der beiden letzten Abtheilungen mit einander und mit der ersten Abtheilung verbunden. Zum Zwecke der Dephlegmation befindet sich in jeder Abtheilung eine Dampfdirectionsplatte und an jedem Deckel ein erhöhter Rand zur Aufnahme des Dephlegmationswassers, welches aus einem mittleren Vertheilungsbecken sich auf die Oberfläche der Deckel verbreitet.

Th. G. Bowick in Harpenden (England.) Neuerungen an Apparaten zur Ausführung des durch Patent No. 30902 [1]) und Zusatz No. 37355 [2]) geschützten Verfahrens zur Entfuselung von Rohspiritus mittelst Kohlenwasserstoffe, Petroleumäther oder schweres Petroleum. (D. P. 43695 vom 11. November 1887, Kl. 6.) Der zu reinigende Alkohol und die zur Reinigung desselben dienenden Kohlenwasserstoffe werden durch ein Reactionsrad, dem sie getrennt von oben und unten zugeführt werden, in einen Cylinder eingeführt, in dem zunächst durch den gemeinschaftlichen Austritt der beiden specifisch verschieden schweren Flüssigkeiten aus dem Reactionsrade eine innige Mischung, infolgedessen die Kohlenwasserstoffe Fuselöl u. s. w. aus dem Alkohol aufnehmen, dann

[1]) Diese Berichte XVIII, 3, 242.
[2]) Diese Berichte XIX, 3, 892.

aber wieder eine Trennung derselben eintritt in der Weise, dass der mit Fuselöl beladene specifisch leichtere Kohlenwasserstoff oben, der gereinigte Alkohol unten aus dem Cylinder abgeführt werden kann. Durch geeignete Verbindung mehrerer solcher Cylinder lässt sich eine rationelle Reinigung des Alkohols in der Weise bewirken, dass der stark verunreinigte Alkohol mit schon sehr verbrauchtem (mit Fuselöl beladenen) Kohlenwasserstoff an dem einen Ende der Apparatenserie, dagegen der schon stark gereinigte Alkohol mit frischem Kohlenwasserstoff an dem entgegengesetzten Ende der Apparatenserie zusammengeführt wird u. s. w., so dass auf der einen Seite der Serie aus dem letzten Cylinder oben verbrauchter Kohlenwasserstoff, auf der andern Seite der Serie aus dem letzten Cylinder unten gereinigter Alkohol abfliesst.

A. Suhowo-Kabyline auf Kabylinka, Tula (Russland). Apparat zur mechanischen Abscheidung des Fuselöls aus dem Lutter behufs Gewinnung von Feinsprit direkt aus der vergohrenen Maische. (D. P. 43915 vom 22. Juli 1887, Kl. 6.) Der von dem Destillirapparat abfliessende Lutter wird gekühlt und in einen Scheidecylinder geleitet, in welchem sich derselbe in eine untere wässerig-alkoholische und eine obere rein fuselhaltige Schicht trennt. Bei geeigneter Höhe des Inhalts dieses Scheidecylinders öffnet ein Schwimmer ein im Boden befindliches Ventil, durch welches die alkoholische Flüssigkeit in ein Filter abgelassen wird, währenddem sich der Cylinder immer mehr füllt, bis die obere Fuselölschicht durch eine auf dem Scheidecylinder angebrachte Glocke in einen zweiten Scheidecylinder, der in gleicher Weise mit einem Schwimmerventil versehen ist, abfliesst. Was aus diesem zweiten Cylinder oben aus der Glocke als stark fuselölhaltiges Gemenge abfliesst, gelangt in einen Behälter, in welchem es der Kälte ausgesetzt wird, um das darin befindliche Gemenge von Wasser, Alkohol und Fuselöl durch Ausfrieren zu scheiden.

C. Neubronner in Frankenthal, Rheinpfalz. Malzkeimapparat. (D. P. 43655 vom 9. August 1887, Kl. 6.) Die Erfindung bezweckt, einen Ersatz für Malzkeller und Schwelkböden zu schaffen und die Handarbeit des Wendens von Keimgut ganz oder theilweise überflüssig zu machen, d. h. durch selbstthätiges Wenden zu ersetzen. Das Keimgut wird zu dem Zwecke auf eine Anzahl parallel zu einander angeordneter Keimflächen aufgebracht und gleitet auf denselben herab, indem diese Flächen sich damit nach einander beschicken, wobei das Herabgleiten des Keimgutes von der untersten Reihe schräger Flächen durch unter dieselben angebrachte Sperren verhindert wird. Diese Sperren sind und wirken Speisewalzen ähnlich, indem sie still-

stehend das auf den schiefen Ebenen liegende Keimgut festhalten oder aber wenn sie gedreht werden, das auf sie herabgleitende Keimgut irgend einer Transportvorrichtung zuführen, während frisches Keimgut von oben her auf den Keimflächen nachgleitet.

Berichtigungen für die Referate.

Jahrg. XXI, No. 13, Ref., S. 562, Z. 12 v. u. lies: »Anilin . . . . 7.38 Cal.« statt »—7.38 Cal.«

» » » 13, » » 565, » 6 v. o. lies: »Soll die endothermische Reaction bei einer Temperatur t stattfinden, die niedriger ist als T_1, so muss die Temperatur T der Wärmequelle die Temperatur T_1 um so mehr übersteigen, je grösser die absorbirte Wärmemenge ist.«

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

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Der Minimumpunkt der Aenderung des Potentials eines galvanischen Elementes, von G. Gore (*Chem. News* 57, 254). **Ueber die Aenderung des Potentials eines galvanischen Elementes bei der Abänderung der Concentration seiner Flüssigkeit,** von demselben (*ebenda* 58, 1). **Einfluss der chemischen Energie auf den Minimumpunkt und die Aenderung des Potentials eines galvanischen Elementes in Wasser,** von demselben (*ebenda* 58, 15). Bei den Versuchen des Verfassers wurde die elektromotorische Kraft eines galvanischen Elementes aus Zink und Platin in destillirtem Wasser durch ein gleiches Element oder durch eine Thermosäule compensirt, so dass ein eingeschaltetes Galvanometer in Ruhe blieb. Alsdann wurden dem Wasser kleine Mengen verschiedener Stoffe (Salze, Säuren, freie Halogene) zugesetzt, bis das elektrische Gleichgewicht gestört war. Es waren dazu sehr ungleiche Mengen erforderlich, je nach der Natur der betreffenden Stoffe, z. B. bei einer Versuchsreihe 1 Th. Chlorkalium in ca. 4000, 1 Th. Chlorwasserstoff in ca. 500 000 und 1 Th. Chlor in 17 000 000 000 Th. Wasser. Diese kleinsten wirksamen Mengen (»*Minimumpoints of change of potential*«) sucht Verfasser mit anderen chemischen Eigenschaften in Beziehung zu setzen. Horstmann.

Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen der Molecularstructur der Kohlenwasserstoffverbindungen und deren Absorptionsspectren. (IX. Theil.) Ueber die isomeren Cresole, Dioxybenzole und Oxybenzoësäuren, von W. N. Hartley (*Chem. Soc. Journal* 58, 641). Von den isomeren Cresolen und Dioxybenzolen übt die Metaverbindung die stärkste, die Paraverbindung die geringste Lichtabsorption aus. Bei den Xylenolen steht dagegen die Orthoverbindung, und bei den Oxybenzoesäuren die Paraverbindung an erster Stelle.

Beweis der Identität von natürlicher und künstlicher Salicylsäure, von W. N. Hartley (*Chem. Soc. Journ.* 58, 664). Die Absorptionsspectren stimmen vollständig überein. Horstmann.

Die Grundlagen der Chemie, von T. Sterry Hunt (*Amer. Chemical Journ.* 10, 333). Verfasser setzt auseinander, was er als die Grundlagen der chemischen Wissenschaft betrachtet wissen will. Die atomistische Hypothese hält er für unentbehrlich. Horstmann.

Die Theorie der Lösung, von T. Sterry Hunt (*Chem. News* 58, 151). Durch zahlreiche Citate aus seinen Werken beweist der Verfasser, dass er seit mehr als 30 Jahren schon die Lösungen für chemische Verbindungen ansieht. Horstmann.

Weitere Notizen über die Dissociation durch Contactwirkung, von A. Irving (*Chem. News* 58, 153). Vergl. *diese Berichte* XIX, 644. Horstmann.

Das Absorptionsspectrum grosser Massen von Sauerstoff im sichtbaren und ultravioletten Theil, von Liveing und Dewar (*Philos. Mag.* 26, 286). Der Sauerstoff befand sich in einer mit Quarzplatten verschlossenen 18 m langen Stahlröhre und konnte darin so weit comprimirt werden, dass die durchstrahlte Schicht ungefähr eben so viel Sauerstoff enthielt, als eine verticale Säule der Erdatmosphäre von gleichem Querschnitt. Das beobachtete Spectrum und dessen Veränderungen mit der Dichte werden beschrieben. Horstmann.

Ueber die Malonate des Kaliums und Natriums, von Massol (*Compt. rend.* 107, 383). Neutralisations- und Lösungswärmen wurden bestimmt. Horstmann.

Ueber die Hydrate des Methans und Aethylens, von Villard (*Compt. rend.* 107, 395). Wenn man Methan in dem Cailletet'schen Apparat unter Abkühlung comprimirt, so erhält man ein krystallinisches Hydrat, dessen Dissociationsspannung bei 0° 26.5 Atm. beträgt. Dasselbe kann bis 21° erhalten bleiben, wenn man den Druck auf 300 Atm. erhöht. Die kritische Temperatur des reinen Methans liegt bei —99°. Auf gleiche Weise wird auch ein Hydrat des Aethylens beobachtet. Horstmann.

Ueber die Dampfspannungen alkoholischer Lösungen, von F. M. Raoult (*Compt. rend.* 107, 444). Die Dampfspannung alkoholischer Lösungen einer Reihe von Salzen und organischen Verbindungen wurde bei 78° nach der barometrischen Methode gemessen. Die moleculare Verminderung des Dampfdruckes ergab sich in allen Fällen gleich gross, obgleich einige der untersuchten Salze wegen der Dissociation in ihre Jonen in wässriger Lösung eine Ausnahme machen. (Ueber die elektrische Leitungsfähigkeit der alkoholischen Lösungen ist nichts bemerkt). Horstmann.

Ueber die Chloride des Indiums, von Nilson und Pettersson (*Compt. rend.* 107, 500). Die Verfasser konnten drei verschiedene Chloride des Indiums darstellen, die im Gaszustande beständig sind. Das Trichlorid, welches bisher allein bekannt war, wurde durch gelindes Erhitzen des Dichlorids (siehe unten) im Chlorstrom erhalten. Die Dampfdichte desselben fand sich zwischen 606° und 850° ungefähr gleich dem theoretischen Werth für $InCl_3$ (berechnet 7.58, gefunden 8.15 und 7.39); C. und V. Meyer erhielten 7.87 bei Hellrothgluth. Bei höheren Temperaturen nimmt die Dichte ab (bis auf 6.23 zwischen 1100° und 1200°) in Folge einer beginnenden Dissociation.

Das Dichlorid, $InCl_2$, wird durch Erhitzen des Metalls in einem Strom von Chlorwasserstoff erhalten. Es ist eine bernsteingelbe Flüssigkeit, die zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. Mit Wasser zersetzt sich die Verbindung in Trichlorid, welches sich auflöst, und in metallisches Indium, welches sich in grauen, schwammigen Massen absetzt, die durch Druck leicht vereinigt werden können. Die Dampfdichte wurde gefunden: 7.67 bei 958°, 6.54 bei 1167°, und 6.43 zwischen 1300° und 1400°. Die theoretische Zahl für $InCl_2$ wäre 6.36. Das Dichlorid scheint demnach in höheren Temperaturen sehr beständig.

Durch metallisches Indium wird das Dichlorid zu Monochlorid, InCl, reducirt. Dieses ist in der Hitze eine blutrothe Flüssigkeit, die als röthliche, hämatitähnliche Masse erstarrt. In Berührung mit Wasser entsteht gleichfalls Trichlorid und Metall nach der Gleichung: $3\,InCl = InCl_3 + 2\,In$. Die Formel InCl verlangt die Dampfdichte 5.14; es fand sich übereinstimmend 5.5 bis 5.3 bei 1100° bis 1400°.

Horstmann.

Zusammendrückbarkeit der Gase Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Luft bis zu 3000 Atmosphären, von E. H. Amagat (*Compt. rend.* 107, 522). Die Zusammendrückbarkeit der Gase ist bei Drucken über 1000 Atmosphären nicht grösser als bei Flüssigkeiten, und wächst in ähnlicher Weise mit der Temperatur. Wird die Dichte des Wassers gleich 1 gesetzt, so ist die Dichte des Sauerstoffs unter einem Druck von 3000 Atm. gleich 1.1, und die des Wasserstoffs gleich 0.089.

Horstmann.

Ueber die specifischen Wärmen der Lösungen, von E. Mathias (*Compt. rend.* 107, 524). Interpolationsformel für die specifischen Wärmen verdünnter wässriger Lösungen.

Horstmann.

Ueber die Chloride des Galliums und über die Valenz der Elemente in der Gruppe des Aluminiums, von Nilson und Pettersson (*Compt. rend.* 107, 527). Metallisches Gallium wird durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff ohne Rückstand in das Tri-

chlorid, $GaCl_3$, verwandelt; die Dampfdichte desselben fanden die Verfasser: 8.84 bei 360°, 6.11 bei 440°, 6.14 bei 606°, 5.18 zwischen 1000° und 1100°. Die normale Dichte für $GaCl_3$ (6.08) wird also bei ca. 440° erreicht. Ueber 600° beginnt aber die Verbindung sich weiter zu dissociiren. (Vergl. Friedel und Crafts, *diese Berichte* XXI, Ref. 580.)

Das Dichlorid wurde durch Einwirkung von metallischem Gallium auf das Trichlorid erhalten. Es ist in der Wärme eine durchsichtige Flüssigkeit, die bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt. Die Dampfdichte ergab sich gleich 4.82 zwischen 1000° und 1100°, und gleich 3.56 zwischen 1300° und 1400°; der Formel $GaCl_2$ entspricht die Zahl 4.86. — Bei der Darstellung beider Chloride wurden Spuren eines schwer flüchtigen gelbbraunen Körpers beobachtet, der wahrscheinlich ein Monochlorid ist. — In der Gruppe des Aluminium steigert sich mit wachsendem Atomgewicht die Fähigkeit mehrere Verbindungen mit Chlor zu bilden, und mit Chlorwasserstoff zu höherer Verbindungsstufe sich umzusetzen.

Horstmann.

Ueber das Eisenchlorür und die Chloride des Chroms, von Nilson und Pettersson (*Compt. rend.* 107, 529). Die Dampfdichte des Eisenchlorürs entspricht bei Weissgluth der Formel $FeCl_2$ (gef. 4.34 zwischen 1300° und 1400°, und 4.29 zwischen 1400° und 1500°; ber. für $FeCl_2$ 4.37).

Die Dichte des Chromtrichlorids genügt zwischen 1200° und 1300° der Formel $CrCl_3$. Bei noch höheren Temperaturen macht sich eine beginnende Zersetzung durch Abnahme der Dichte bemerklich. Das Dichlorid des Chroms wurde erhalten durch Reduction des Trichlorids im Wasserstoffstrom unter Rothgluth. Es ist schwerer flüchtig als alle bisher untersuchten Metallchloride. Bei der höchsten erreichbaren Temperatur ging die Verdampfung nur langsam von Statten. Die Dampfdichte fand sich: 7.80 zwischen 1300° und 1400°, 7.27 zwischen 1400° und 1500°, und 6.22 zwischen 1500° und 1600°. Man erhält also abnehmende Werthe, die jedoch bei der höchsten Temperatur noch höher sind, als die Formel $CrCl_2$ erfordern würde (4.26).

Horstmann.

Ueber die Nitrirung des Benzols, nach Versuchen von J. Giersbach und O. Kessler, mitgetheilt von Lothar Meyer (*Zeitschr. f. physik. Chemie* 2, 676). Die umfangreiche Arbeit bezieht sich auf die Geschwindigkeit der Nitrirung des Benzols bei wechselnden Mengen der reagirenden Stoffe und der Reactionsproducte. Der zeitliche Verlauf der Reaction bietet an sich nichts ungewöhnliches. Bemerkenswerth ist aber der ungleiche Einfluss, welchen die Mengen der reagirenden Stoffe auf die Geschwindigkeit ausüben. Während ein Ueberschuss der Salpetersäure wie gewöhnlich die

Reaction beschleunigt, wirkt die Vermehrung des Benzols im Gegentheil verzögernd. Diese auffallende Erscheinung ist vermuthlich dadurch zu erklären, dass nur ein relativ kleiner Bruchtheil der Salpetersäure, vielleicht eine kleine Menge durch Dissociation entstandenes Anhydrid, nitrirend wirkt. Die Menge des Benzols würde in diesem Falle von geringem Einfluss sein, weil sie stets sehr gross wäre im Verhältniss zu der wirksamen Menge der Salpetersäure. Unter diesen Umständen könnte sich alsdann die Vergrösserung des Volums durch den Zusatz von Benzol verzögernd bemerklich machen.

Horstmann.

Ueber die Methode der Moleculargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung, von E. Beckmann (*Zeitschr. f. physikal. Chemie* 2, 715). In der Fortsetzung (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 585) theilt der Verfasser eine Reihe nach dem zuvor beschriebenen Verfahren durchgeführter Beobachtungen mit, die gleich werthvoll für die Theorie, wie für die Praxis der Moleculargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode sind. Vergleichende Versuche mit Benzol, Eisessig und Wasser als Lösungsmittel beleuchten zunächst die auffallende Thatsache, dass nach der Gefrierpunktsmethode zuweilen für denselben Stoff in dem einen Lösungsmittel normale, in dem andern aber zu grosse Werthe des Moleculargewichtes gefunden werden (vergl. *diese Berichte* XXI, 701, 766, 1068, 1163). Zu grosse Werthe zeigten sich besonders häufig in Benzol, dessen Anwendung sonst am bequemsten und vortheilhaftesten wäre. Man muss die Benzollösungen zuweilen sehr weit verdünnen, bis man zu normalen Werthen gelangt (z. B. bei Alkoholen und bei Oximen, während sich die Aldehyde und Ketone auch bei grösseren Concentrationen normal verhalten), und selbst bei grösster Verdünnung werden häufig noch zu grosse Zahlen gefunden für Stoffe, die in Eisessig und in Wasser normale Erniedrigung bewirken (z. B. bei Phenol, Benzoësäure, Essigsäure). Dies abnorme Verhalten in Benzollösung zeigt sich nach den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen besonders an Hydroxylverbindungen, zumal wenn dieselben sauren Charakter besitzen. Wird der Wasserstoff des Hydroxyls durch Alkohol- oder Säureradikale ersetzt, so verschwindet gewöhnlich die Anomalie (Aethylbenzoat, Benzoësäureanhydrid, Phenetol). — In manchen Fällen scheint das abnorme Verhalten auf der Bildung von Doppelmolekülen zu beruhen, denn die gefundenen Zahlen werden annähernd constant, wenn sie den doppelten Werth des normalen Moleculargewichtes erreicht haben (bei den Oximen, der Benzoësäure und der Essigsäure). In andern Fällen dagegen ist diese Annahme nicht wahrscheinlich. Bei dem Aethylalkohol z. B. steigen die Zahlen mit wachsender Concentration ganz gleichmässig an von dem normalen bis zu einem sechsfach grösseren Werthe. — Diese Erscheinungen sind vergleichbar mit den

Abweichungen von dem Avogadro'schen Gesetze, welche viele Stoffe im Gaszustande bei grosser Dichte zeigen. Auffallend bleibt aber, dass in Lösung die Abweichung von der Natur des Lösungsmittels abhängt. Denn dieselben Stoffe (Oxime, Benzoësäure, Alkohole) geben in Eisessig oder in Wasser bis zu hohen Concentrationen annähernd normale Werthe. Ein langsames Ansteigen der gefundenen Zahlen zeigte sich freilich in fast allen untersuchten Beispielen. Aber, obgleich der Verfasser seine Beobachtungen bis zu ungewöhnlich hohen Concentrationen fortsetzte, wurden doch die Abweichungen von dem normalen Moleculargewichte nicht allzugross, ausgenommen in Benzollösung. (Für Acetoxim in Eisessig fand sich z. B. bei einem Procentgehalte von 0.284 die Gefr.-Ern. 0.155° und das Mol.-Gew. 71.5, und bei 20.23 pCt. die Gefr.-Ern. 10.21° und das Mol.-Gew. 77.3, während der normale Werth 73 ist. In Benzol fand sich dagegen bei 0.218 pCt. die Gefr.-Ern. 0.103° und das Mol.-Gew. 104; bei 21.87 pCt. die Gefr.-Ern. 7.548 und das Mol.-Gew. 191). — Nach der Theorie gilt die einfache Beziehung zwischen der Gefrierpunktserniedrigung und dem Moleculargewicht nur bei grosser Verdünnung, und die Erfahrung bestätigt allgemein, dass man bei grosser Verdünnung am sichersten normale Werthe erhält, wenn keine Zersetzung eintritt. Eine einzige Beobachtung bei einem willkürlich gewählten, zur Beobachtung bequemen Concentrationsgrade stellt aber niemals vor Täuschungen sicher. Es empfiehlt sich in allen Fällen eine Reihe von Beobachtungen bei steigenden Concentrationen auszuführen, um ein zuverlässiges Resultat zu erlangen.

Von Interesse ist ferner noch eine Versuchsreihe, welche sich auf die leicht zersetzlichen Verbindungen des Chlorals mit Wasser und Alkohol bezieht. In Benzol verhält sich das Chloral selbst, das Alkoholat, und wahrscheinlich auch das schwerlösliche Hydrat, völlig normal. Der Eisessig scheint dem Chloral etwa vorhandenes Wasser streitig zu machen. Das Hydrat, und, wenn der Eisessig nicht völlig wasserfrei ist, auch das Chloral selbst, geben daher etwas unregelmässige Resultate, welche für derartige Fälle charakteristisch sind. In Wasser kann das Chloral nur als Hydrat bestehen und das Alkoholat wird vollständig zersetzt. Damit stimmen die beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen überein. Horstmann.

Ueber die innere Reibung wässriger Lösungen, von R. Reyher (*Zeitschr. f. physikal. Chemie* 2, 744). Verfasser beobachtete nach der schon von Arrhenius benutzten Methode (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 498) die innere Reibung einer Reihe von Säuren und Natriumsalzen in $^1/_1$, $^1/_2$, $^1/_4$ und $^1/_8$ Normallösungen bei 25°, verglichen mit Wasser. Die Abhängigkeit von der Concentration liess sich durch eine von Arrhenius vorgeschlagene Exponentialformel befriedigend

darstellen, wodurch die Berechnung von Reibungsconstanten, die unabhängig von der Concentration sind, möglich wurde. — Die innere Reibung wird vergrössert bei den Säuren durch Substitution eines H durch CH_3, OH und Na; bei den Salzen durch Substitution eines H durch CH_3 und NO_2. Die innere Reibung wird dagegen verkleinert, bei den Salzen durch Vertausch von H gegen OH. — Zwischen innerer Reibung und electrischem Leitungsvermögen hat sich keine einfache Beziehung, wohl aber eine allgemeine Uebereinstimmung ergeben, in der Art, dass grössere Reibung mit geringerem Leitungsvermögen zusammentrifft. — Zwischen den schwachen und den starken Säuren hat sich ein fundamentaler Unterschied herausgestellt, der gleichfalls mit der Leitungsfähigkeit im Zusammenhang steht. Während bei den schwachen Säuren durch Vertauschung von H gegen Na die innere Reibung um einen sehr bedeutenden, verschieden grossen Betrag steigt, wird die innere Reibung der starken Mineralsäuren nur um einen geringen, aber annähernd constanten Betrag vergrössert. Diese Verschiedenheit lässt sich durch die Dissociationshypothese von Arrhenius befriedigend erklären. Horstmann.

Dichtigkeitsbestimmung des Salzsäuregases, von A. Halasz (*Mittheilungen aus dem chemischen Institute der K. ungar. Universität Budapest*). Die Messungen des Verfassers, nach der Bunsen'schen Methode angestellt, ergeben die Dichte des möglichst reinen Salzsäuregases im Mittel:

bei ca. 19°	1.26409
bei ca. 50°	1.25714
bei ca. 100°	1.25652

Die theoretische Dichte würde 1.25876 sein, wenn das Molecargewicht des Sauerstoffs 31.92, des Chlorwasserstoffs 36.37, und die Dichte des Sauerstoffs 1.10563 gesetzt werden. Horstmann.

Sauerstoffentwickelung auf elektrolytischem Wege, von Josef Hoffer (*Mittheilungen aus dem chemischen Institute der k. ungarischen Universität Budapest*). Reines Sauerstoffgas für gasanalytische Zwecke wird nach dem Verfasser in bequemer Weise gewonnen durch Elektrolyse einer mit Schwefelsäure versetzten, concentrirten Lösung von Kupfersulfat unter näher beschriebenen Vorsichtsmaassregeln.

Horstmann.

Ueber die Vereinigung von Nitrogen und Oxygen bei Explosionen, von Alexander Veith (*Mittheilungen aus dem chemischen Institut der k. ungarischen Universität Budapest*). Es ist bekannt, dass Stickstoff, der bei der Verbrennung von Wasserstoff mit überschüssigem Sauerstoff zugegen ist, theilweise oxydirt wird. Geschieht die Verbrennung im Eudiometer über 7procentiger Natronlauge, so werden

die Producte absorbirt und in der Lauge lassen sich Salpetersäure und salpetrige Säure nachweisen. Um das Verhältniss näher zu bestimmen, nach welchem sich Stickstoff und Sauerstoff vereinigen, verbrannte der Verfasser wiederholt Knallgas in derselben Luftmenge, bis ein ansehnliches Volum derselben verschwunden war. Aus der Grösse dieses Volums und aus der gasanalytisch ermittelten Zusammensetzung des Rückstandes ergab sich, dass ziemlich genau ein Volum Stickstoff mit zwei Volumen Sauerstoff sich vereinigt hatten. Es war also Stickstoffdioxyd entstanden (oder zuerst vielleicht Stickoxyd, welches in der Hitze am beständigsten ist). — Die Menge des entstandenen Stickstoffdioxydes ist bei constantem Druck der verbrannten Knallgasmenge direct proportional. — Mit steigendem Drucke wächst die Menge des oxydirten Stickstoffs bis zu etwa 300 mm; darüber hinaus scheint sie constant zu bleiben. Horstmann.

Studie über die Verbrennungswärmen einiger Säuren aus der Reihe der Oxalsäure und der Milchsäure, von Louguinine (*Compt. rend.* 107, 597). Verfasser giebt folgende Verbrennungswärmen, bezogen auf ein Formelgewicht. Die Bestimmungen geschahen in der calorimetrischen Bombe:

Malonsäure, $C_3H_4O_4$	208.6	Cal.
Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$ . . .	356.1	»
Brenzweinsäure, $C_5H_8O_4$ . . .	511.7	»
Korksäure (*Ac. subérique*), $C_8H_{14}O_4$	992.4	»
Sebacinsäure, $C_{10}H_{18}O_4$	1295.7	»
Isobuttersäure, $C_4H_8O_3$	473.7	»

Die Differenzen für CH_2 scheinen hiernach in der Oxalsäurereihe nicht ganz regelmässig, vermuthlich, weil die Structur der verglichenen Säuren nicht übereinstimmend ist. Auch zwischen Isobuttersäure und Milchsäure ist die Differenz ungewöhnlich klein. Horstmann.

Ueber die Gefrierpunkte der Lösungen organischer Verbindungen des Aluminiums, von E. Louïse und L. Roux (*Compt. rend.* 107, 600). Als Lösungsmittel diente Aethylenbromid. Die moleculare Gefrierpunktserniedrigung desselben betrug für einige wohlkrystallisirte, organische Verbindungen mit hohem Moleculargewicht zwischen 117.9 und 119.0, und für einige organische Quecksilberverbindungen zwischen 120.0 und 124.8. Die untersuchten Aluminiumverbindungen ergaben nun, wenn die Molecularformeln Al_2X_6 angenommen wurden, folgende moleculare Erniedrigungen:

Aluminiumäthyl	115.6
Aluminiumpropyl	92.8
Aluminiumisoamyl . . .	84.5

Die letzten beiden Zahlen weichen allerdings beträchtlich von den angeführten normalen Werthen (im Mittel ca. 120) ab, aber es ist nicht zweifelhaft, dass sie mehr für die Formel Al_2X_6, als für AlX_3 sprechen, da für letztere die moleculare Erniedrigung nur halb so gross und also von dem normalen Werthe noch weiter abweichend wäre.

Horstmann.

Ueber die Ausdehnung von Salzlösungen durch Wärme, von N. Tschernai (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1888 [1], 430—442 und 486—497). Es wurde die Ausdehnung der wässrigen Lösungen folgender Salze bestimmt: der Nitrate der Alkalien, des Silbers und Calciums, sowie der freien Salpetersäure, der Chloride der Alkalien und alkalischen Erden und des Natrium- und Kaliumbromids. Die Bestimmungen geschahen nach der Methode von Marignac (*Arch. des sciences phys. et natur.* 39, 1870), in gleichfalls von Marignac beschriebenen Dilatometern, mit Lösungen, die 1 Molekül des Salzes auf 50 Moleküle Wasser enthielten. Aus den ausführlich beschriebenen Versuchen ist ersichtlich, dass zwischen Temperaturen von 0° und 50° die Ausdehnung der untersuchten Salzlösungen sich durch Gleichungen ausdrücken lässt, die Zahlen ergeben, die sich von den direct gefundenen weniger als um 0.00015 unterscheiden, dass aber bei höheren Temperaturen die Unterschiede viel grösser als die möglichen Versuchsfehler sind. In den Veränderungen des Volums zugleich mit der Temperatur ist eine Regelmässigkeit schwer zu bemerken, dagegen erscheint dieselbe viel deutlicher in den Veränderungen des Ausdehnungs-Coëfficienten der Lösungen. Mit zunehmender Temperatur (bis zu 50°) nähern sich die Ausdehnungscoëfficienten einander; so z. B. schwankt dieser Coëfficient bei den Lösungen der Nitrate zwischen 0.000147 (bei $LiNO_3 + 50H_2O$) und 0.000214 bei $NaNO_3 + 50H_2O$, was etwa 46 pCt. des kleinsten der Coëfficienten ausmacht. Bei den Lösungen der Chloride zeigt der Ausdehnungscëfficient bei 0° noch grössere Schwankungen, so z. B. ist er bei den Lösungen $CaCl_2$, $SrCl_2$ und $BaCl_2$ mit 50 Mol. Wasser vier mal grösser, als bei denen von NaCl, KCl und RbCl und zwei mal grösser, als bei denen von HCl und LiCl mit derselben Wassermenge; bei höheren Temperaturen gleicht sich dieser Unterschied immer mehr aus und bei 50° beträgt derselbe nur 12 pCt. der kleinsten Ausdehnungscoëfficienten. Wie aus folgender Zusammenstellung zu ersehen, stehen die Ausdehnungscoëfficienten bei 40° und 50°, bei ähnlich zusammengesetzten Salzen, einander sehr nahe:

Temperatur:	40°	50°
Für Nitrate	0.00045	0.00052
» Chloride . . .	0.00040	0.00047
» Bromide . . .	0.00043	0.00050

Die Atomgewichte der die Moleküle bildenden Metalle, ebenso wie das Gewicht der Moleküle selbst üben einen wesentlichen Einfluss auf die Ausdehnung der Lösungen bei höheren Temperaturen (über 50°) aus; so z. B. ist die Ausdehnung der Salpetersäurelösung fast dieselbe, wie die der Silbernitratlösung. Dasselbe ist auch bei den Chloriden der Fall. Auch die Structur des wasserfreien Salzes scheint von geringem Einfluss auf den Ausdehnungscoëfficienten zu sein; so z. B. dehnt sich bei höheren Temperaturen eine Lösung von $BaCl_2$ fast ebenso aus wie die von NaCl, und eine von $Ca(NO_3)_2$ wie eine von KNO_3. Den Haupteinfluss auf die Ausdehnung der Salzlösungen scheint das Verhältniss der Apzahl der Salzmoleküle zu der der Moleküle des Lösungsmittels auszuüben. Bei in der Nähe von 50° liegenden Temperaturen ist bei den Lösungen der untersuchten Salze, mit 1 Mol. desselben in 50 Mol. Wasser, die Ausdehnung fast ein und dieselbe. Hieraus muss geschlossen werden, dass das Verhältniss der bei dieser Temperatur bestehenden Anzahl von Hydratmolekülen zu der des Lösungsmittels dasselbe sein muss. Bei niederen Temperaturen, bei welchen die Ausdehnungscoëfficienten von einander schon bedeutend abweichen, ist diese Abweichung wohl durch die Entstehung neuer Hydrate in der Lösung bedingt; infolge dessen wird sich dann mit der Temperatur auch das bezeichnete Verhältniss ändern müssen. Die zugleich mit der Temperatur stattfindende Veränderung des Ausdehnungscoëfficienten verschiedener Salzlösungen erklärt sich, nach Tschernai, durch die von Mendelejew aufgestellte Hypothese, nach welcher die Salzlösungen Verbindungen verschiedener Hydrate der Salze mit Wasser sind, wobei die Hydrate sich beständig im Zustande der Dissociation befinden. Jaweln.

Ueber die Geschwindigkeit und die Producte der Zersetzung der Salze der Haloïdsauerstoffsäuren beim Erwärmen, von A. Potilitzin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1888 [1], 541—571). Das wasserhaltige Lithiumchlorat $2(LiClO_3).H_2O$ schmilzt bei etwa 50°, bleibt aber sehr lange flüssig, zuweilen selbst bei Zimmertemperatur. Der Schmelzpunkt des wasserfreien Lithiumchlorats ist 124°. Bei ungefähr 270° beginnt eine kaum merkliche Zersetzung, aber erst bei 323° wird dieselbe bedeutender. Nach 3 Stunden 25 Minuten während des Erhitzens bei dieser Temperatur verlor das Salz 2.85 pCt. Sauerstoff. Die Versuche waren in der Weise wie früher (*diese Berichte* XX, Ref. 769) ausgeführt worden, indem eine abgewogene Menge des Salzes (etwa 0.4—0.6 g) in einem Röhrchen in einem aus der Wood'schen Legirung bestehenden Bade erwärmt und dann gewogen wurde. Bei 328° betrug der Verlust einer Lithiumchloratprobe nach 7 St. 20 M. 17.10 pCt.. Bei 338° erreichte derselbe nach 8 St. 40 M. 34.08 pCt., bei 348° nach 8 St. 20 M.

37.10 pCt., bei 358° nach 3 St. 30 M. 36.54 pCt., bei 368° nach 5 St. 50 M. 41.11 pCt. und bei 383° verlor eine Probe des Lithiumchlorats in 2 St. 30 M. 41.60 pCt. Der theoretische Verlust, wenn aller Sauerstoff sich ausscheiden würde, wäre 53,03 pCt. Im Original ist, für die genannten Temperaturen, der nach je 10 Minuten währendem Erwärmen vor sich gegangene Verlust angegeben. Aus diesen Daten ist zu ersehen, dass die Zersetzung des Lithiumchlorats bei zwischen 300° und 400° liegenden Temperaturen sich noch lange vor der vollständigen Ausscheidung des Sauerstoffs bedeutend verlangsamt. Die grösste Verzögerung der Zersetzung tritt desto früher ein, je niedriger die Temperatur ist, bis zu welcher erwärmt wird. Bei 348° z. B. tritt ein fast vollständiger Stillstand in der Zersetzung ein, nachdem etwa 37 pCt. Sauerstoff ausgeschieden sind; bei 368°, wenn der Verlust 40 pCt. und bei 383°, wenn derselbe 41.6 pCt. erreicht. Zieht man ausser diesen Daten noch die Veränderungen in Betracht, die an dem sich zersetzenden, geschmolzenen Salze beobachtet werden, so ist es leicht zu ersehen, dass das Lithiumchlorat nicht direct in Sauerstoff und Chlorlithium zerfällt, sondern, dass sich bei der Zersetzung ein Zwischenproduct, nämlich das Lithiumperchlorat, bildet, das sich schwerer als das Lithiumchlorat zersetzt. Wurde der Rückstand nach dem Erwärmen in wenig Wasser gelöst und Kaliumchlorid zugesetzt, so erhielt man einen Niederschlag, der unter dem Mikroskop die charakteristischen Krystalle des Kaliumperchlorats zeigte. Potilitzin drückt die Zersetzung des Lithiumchlorats beim Erwärmen durch die Gleichung: $A\,LiClO_3 = m\,LiCl + n\,LiClO_4 + p\,O$ aus. Ausserdem geht noch ein Theil des Chlorlithiums in das Oxyd über; hierdurch erklärt es sich, dass nach längerem Erhitzen das Glas so stark angegriffen wird. Um festzustellen, wie viel Lithiumperchlorat in den verschiedenen Reactionsphasen bei ein und derselben und bei verschiedener Temperatur entsteht, wurde das Erwärmen periodisch unterbrochen, das Röhrchen gewogen, der Rückstand in Wasser gelöst und ein aliquoter Theil der Lösung direct, ein anderer nach vorheriger Behandlung mit starker Salzsäure mittelst Silbernitratlösung titrirt. Erstere Bestimmung ergab die Menge des Chlorlithiums, letztere die dieses Salzes plus der aus dem Lithiumchlorat entstandenen Menge. Das Perchlorat wird bekanntlich durch Salzsäure nicht angegriffen. In dieser Richtung sind 11 Versuchsreihen ausgeführt und in Tabellen zusammengestellt worden. Aus denselben geht hervor, dass z. B. bei 368° die Zersetzung entsprechend der Gl chung: $3\,LiClO_3 = 2\,LiCl + LiClO_4 + 5\,O$ verläuft, während zu Er le der Reaction, wenn schon 39 pCt. Sauerstoff ausgeschieden sind, die Gleichung $5\,LiClO_3 = 4\,LiCl + LiClO_4 + 11\,O$ am Platze ist. Der Uebergang von dem einen zum anderen Reactionsverlauf findet aber ganz allmählich statt. In keinem Falle entspricht der Reactionsverlauf dem Grundsatze der

grössten Arbeit. Zugleich mit der Bildung des Lithiumperchlorats aus dem Chlorate geht auch die entgegengesetzte Reaction vor sich, für die Potilitzin die Gleichung: $A LiClO_4 = n LiCl + m LiClO_3 + pO$ aufstellt. Mit dem Lithiumperchlorat, das durch Auflösen von reinem Lithiumcarbonat in Ueberchlorsäure dargestellt worden war, wurden dieselben Versuchsreihen ausgeführt. Das wasserhaltige Salz $LiClO_4 . 3 H_2O$ schmilzt bei 95° und verliert bei 98—100° zwei Moleküle und zwischen 130—150° auch das dritte Wassermolekül. Der Schmelzpunkt des wasserfreien Lithiumperchlorats ist 236°, doch wird derselbe schon durch die geringste Beimengung von Wasser bedeutend erniedrigt. Die Feuchtigkeit der Luft wird gierig angezogen, doch dabei findet kein Zerfliessen statt. Die Zersetzung des Lithiumperchlorats wird bei 380° bemerkbar, mit dem Steigen der Temperatur nimmt sie dann rasch zu. Bei 415—416° ist der Sauerstoffverlust, der dann 22 bis 23 pCt. beträgt, am grössten, weiterhin nimmt er wieder ab. Im Allgemeinen verläuft die Zersetzung analog der des Lithiumchlorats, nur liegt beim Lithiumperchlorat die Periode der grössten Zersetzungsgeschwindigkeit viel weiter von dem Anfange derselben entfernt, als beim Chlorate. Bei gleichbleibender Temperatur ist die Menge des aus dem Lithiumperchlorate entstehenden Chlorates anfangs sehr gering (0.55 pCt. bei 415°), darauf steigt sie allmählich bis auf 6 pCt., um dann schnell wieder zu fallen. Aendert sich die Temperatur, so bildet sich auch eine andere Menge von Lithiumchlorat; dieselbe nimmt zu, wenn die Temperatur geringer wird und verringert sich bei steigender Temperatur. Die durch die Menge des sich ausscheidenden Sauerstoffs gemessene Zersetzungsgeschwindigkeit ist am grössten in dem Momente, bei welchem, bei einer bestimmten Temperatur, das gegenseitige Mengenverhältniss der beiden in einander übergehenden und den Sauerstoff entwickelnden Salze, des Chlorats und Perchlorats, am günstigsten ist. Beim Lithiumchlorate tritt dieser Moment bei 368°, in dem Augenblicke ein, wenn die Menge des entstehenden Perchlorates $^1/_3$ der des vorhandenen Chlorates erreicht. Der Schluss, den Potilitzin aus seinen Untersuchungen zieht, gipfelt darin, dass die Zersetzungsreactionen des Lithiumchlorats und Lithiumperchlorats, ebenso wie die des Baryumbromats (l. c.) sich aus dem Grundsatze der grössten Arbeit nicht erklären und voraussehen lassen. Wohl aber ergiebt sich eine Erklärung, wenn man die schon 1880 von ihm aufgestellte Regel des labilen Gleichgewichts annimmt (*diese Berichte* XIV, 2051). Diese Regel lautet: »Bei einer jeden chemischen Umwandlung wird das Gleichgewicht des Systemes der Körper von der Grösse ihrer Atomgewichte, von ihrer relativen Menge (Masse) und von dem vorhandenen Vorrath an innerer und äusserer Energie bedingt.«

Jawein.

Die Löslichkeit von isomeren organischen Verbindungen und von Mischungen von Natrium- und Kaliumnitrat und die Beziehung von Löslichkeit zu Schmelzbarkeit, von Th. Carnelley (*Chem. Soc.* 1888, I, 782—802). In einer Reihe von isomeren organischen Verbindungen steigt die Schmelzbarkeit mit der Löslichkeit, sodass die am leichtesten schmelzbare Verbindung auch die löslichste ist. Bei isomeren Säuren folgen auch die Salze dieser Regel, insofern als diejenigen der löslichsten und am leichtesten schmelzbaren Säuren leichter löslich sind, als die entsprechenden Salze der weniger leicht schmelzbaren und weniger löslichen Säuren. Unter 1921 Fällen wurden nur 28 Ausnahmen von dieser Regel beobachtet, unter welchen aber wieder nur 9 — 12 sind, für die der Verfasser bisher keine Erklärung hat. Die Regel gilt für jedes Lösungsmittel. — Der Schmelzpunkt des Natriumnitrats (316°) sinkt durch Zusatz von Kaliumnitrat, bis die Mischung 50 pCt. $NaNO_3$ enthält, bleibt dann bei 231° constant bis zu 40 pCt. $NaNO_3$ und steigt dann wieder allmählich bis 339°, dem Schmelzpunkt des Kaliumnitrats; das äquimoleculare Gemisch $NaNO_3 + KNO_2$ enthält 45.7 pCt. Natriumnitrat. Die Löslichkeit des Gemisches steigt, bis der Gehalt des Natriumnitrats auf 80 pCt. gesunken ist, bleibt constant bis 60 pCt. und nimmt dann rasch wieder ab. Das äquimoleculare Gemisch $NaNO_3 + KNO_3$ löst sich bei 20° ebensoleicht wie reines Natriumnitrat. Werden die Salze in Lösung eingedampft und dann wieder gelöst, so liegt die grösste Löslichkeit erst bei 72 pCt. $NaNO_3$ und sie bleibt constant nur bis zu 65 pCt. Der Zusatz von Kaliumnitrat zu Natriumnitrat beeinflusst die Löslichkeit viel eher, als den Schmelzpunkt, während umgekehrt ein Zusatz von Natriumnitrat zu Kaliumnitrat den Schmelzpunkt viel schneller herabdrückt, als er die Löslichkeit steigert; die Löslichkeit von Kaliumnitrat bei 20° nimmt kaum ab, bis der Zusatz von Natriumnitrat 45 pCt. erreicht hat. — Im Original sind Löslichkeit und Schmelzbarkeit als Curven in ein Coordinatensystem eingezeichnet (s. a. *diese Berichte* XXI, Ref. 133). Schotten.

Beiträge zur Kenntniss der Valenz des Bors von Richard Lorenz (*Ann.* 247, 226—251). Als Hauptstütze für die Fünfwerthigkeit des Bors gilt das Boroxytrichlorid, $BOCl_3$ (*diese Berichte* XI, 1108), welches Councler meist erhielt, wenn er mit wenig Kohle gemengtes Borsäureanhydrid in einem nicht zu langsamen Chlorstrome erhitzte. Verfasser hat diese Versuche mit verschiedenen Gemischen von Kohle und Borsäure, welche im Platintiegel über dem Gebläse entwässert[1]) waren, wiederholt und erhielt in der gekühlten

[1]) Das Borsäureanhydrid erst durch Schmelzen zu entwässern, dann zu pulverisiren und mit Kohle zu mischen, ist unzweckmässig, da das gepulverte Anhydrid sehr schnell Wasser anzieht.

Vorlage gelbe bis braune Flüssigkeiten, welche beim Abdestilliren aus dem Wasserbade Borchlorid ergaben. Es hinterblieb eine lockere, faserige, papierweisse Masse, welche an der Luft nach einiger Zeit zu rauchen begann, beim Erhitzen im Röhrchen saure Dämpfe, glasige Borsäure und etwas Perchlorbenzol[1]) ergab, und nach dem Mittel der Analysen[2]) verschiedener Darstellungen die Zusammensetzung $B_8O_{11}Cl_2$ ($= 2BCl_3 + 11B_2O_3$) zeigte. Demnach liegt also ein Oxychlorid von ähnlicher Zusammensetzung wie sie bei Arsen und Antimon beobachtet worden sind ($As_8O_{11}Br_2$, $Sb_8O_{11}Cl_2$ etc.), vor und das einfache Boroxytrichlorid, welches die Pentavalenz des Bors beweisen soll, existirt nicht. Ebensowenig vermochte Verfasser die Annahme Gustavson's (*Zeitschr. f. Chem.* 6, 521 [1870]), dass die beim Erhitzen von Borsäure mit Borchlorid erhältliche, weisse, gelatinöse Masse Boroxychlorid, BOCl sei, zu bestätigen; die fragliche Verbindung (einem erstarrten Schaume gleichend) entsprach vielmehr der Formel $2BCl_3 + 7B_2O_3$. — Versuche über Borwasserstoff. Das bei der Reduction von Borsäure durch Natrium erhaltene amorphe Bor ist so gut, wie das mittels Kalium dargestellte (Reinitzer, *diese Berichte* XIV, 510) wasserstoffhaltig: die Wasserstoffverbindung ist ein fester Körper, welche aber vom überschüssigen Bor kaum getrennt werden kann. Der Wasserstoffgehalt betrug 3.01 bis 3.20 pCt. — Durch glühendes amorphes Bor wird Kohlensäure reducirt, wobei Kohle und Borsäure entstehen. Gabriel.

Einwirkung von Chlor auf metallisches Gold, von L. Lindet (*Bull. soc. chim.* XLIX, 450 — 451). Wird nach der Vorschrift von Thomsen dargestelltes schwammförmiges Gold mit Chlor behandelt, so erhält man, bei welcher Temperatur man auch arbeiten mag, stets nur das Trichlorid. Dasselbe enthält immer noch nicht angegriffenes metallisches Gold oder, wenn eine Temperatur über 175° angewendet worden ist, etwas Monochlorid, welches aus Trichlorid entstanden ist. Je höher die Versuchstemperatur ist, desto mehr Gold wird in Trichlorid übergeführt. Diese Resultate bestätigen die Einwürfe von Krüss und Schmidt (*diese Berichte* XX, 2634) gegen die von Thomsen behauptete Existenz der Verbindung Au_2Cl_4 (siehe auch *diese Berichte* XXI, Ref. 279). Schertel.

---

[1]) Zur Bildung des Perchlorbenzols ist unter diesen Umständen die Anwesenheit von Borsäure nothwendig, denn es entstand nicht, als man ein Gemisch von Chlor und Kohlensäure über gepulverte glühende Holzkohle leitete.

[2]) Unter Berücksichtigung des Gehaltes an Perchlorbenzol.

Darstellung der Jodwasserstoffsäure von A. Etard (*Bull. soc. chim.* 49, 742). Der Hals eines tubulirten 2 — 3 L fassenden Kolben, welcher mit einer grösseren Menge rothen Phosphors und mit wenig Wasser beschickt wird, ist mit einem Stopfen versehen, durch welchen eine weitere, aufwärts gebogene Röhre geht. Das obere Ende dieser Röhre mündet durch einen Stopfen in einen kleineren Kolben, welcher etwa 1 kg Jod enthält und dessen Hals gleichfalls im stumpfen Winkel gebogen ist. Der kleinere Kolben kann mit dem Stopfen eine vollständige Drehung um die Glasröhre machen. Hierdurch und durch leise Stösse kann man das Jod in kleinen Anteilen in den Destillationskolben gelangen lassen. Auf diese Weise lassen sich beträchtliche Quantitäten Jodwasserstoffsäure darstellen, ohne dass der Process zur Einführung neuer Mengen Jod oder Phosphor unterbrochen zu werden braucht. Schertel.

Ueber das Chydrazaïn oder Protoxyd des Ammoniaks, von E. J. Maumené (*Bull. soc. chim.* 49, 850 — 853). Werden gleiche Gewichte Ammoniumoxalat und Uebermangansäure in wässeriger Lösung erwärmt, so entweicht nach dem Verfasser das von ihm Chydrazaïn genannte Oxyd das Ammoniak $(NH_3)_2O$, welches in Vorlagen mit Säure aufgefangen wird. Das Chlorhydrat, isomer mit dem des Hydroxylamins, bildet kleine Krystalle und ein Doppelsalz mit Platinchlorid von angeblich schwankender Zusammensetzung. Ueber das Verhältniss des Oxydes zum Hydroxylamin spricht sich der Verf. nicht aus. Schertel.

Chlor und Cyan, von E. Allary (*Bull. soc. chim.* 49, 865—867). Die Isomorphie des Cyankaliums und des Chlorkaliums wird von Manchem als Beweis dafür angesehen, dass Chlor kein einfaches Radical sei. Verfasser weist darauf hin, dass, wenn die Atomgewichte der hypothetischen Componenten des Chlors in gleichem Verhältnisse stehen, wie diejenigen des Cyans, man die beiden Werthe 19.1 und 16.4 erhalte, welche fast identisch sind mit den von Dumas aus anderen Betrachtungen hergeleiteten (19 + 16.5 = 35.5). Schertel.

Untersuchungen über den colloidalen Zustand, von C. Winssinger (*Bull. soc. chim.* 49, 452—457). Spring hat gezeigt, dass viele gefällte Schwefelmetalle durch lang fortgesetztes Auswaschen in feinste Vertheilung übergehen und zuletzt sich lösen, so z. B. Schwefelkupfer. Andere Schwefelmetalle werden bei dieser Behandlung dichter und gehen zuletzt in krystallinen Zustand über (Schwefelblei). Diese können in colloidalen Lösungen erhalten werden, wenn man das Sulfid in äusserst verdünnter Lösung erzeugt und die beigemengten fremden Substanzen durch Dialyse entfernt, oder wenn man das Oxydhydrat des Metalles, in vielem Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nach diesen Methoden erhielt Verfasser Lösungen der Sulfide

des Quecksilbers, Zinks, Wolfram, Molybdän, Indium, Platin, Gold, Palladium, Silber, Thallium, Blei, Wismuth, Eisen, Nickel und Kobalt. Die Lösungen der drei letzteren werden nur in äusserster Verdünnung erhalten, sie zeigen grosses Bestreben zu coaguliren und oxydiren sich rasch. Die meisten Lösungen sind rothbraun, die des Kupfersulfides und der Sulfide der Eisengruppe grünlich braun gefärbt, Cadmiumsulfid und Indiumsulfid gaben goldgelbe Lösungen, die Lösung des Schwefelzink ist farblos, aber opalisirend, so dass sie im reflectirten Lichte bläulich erscheint, während orangefarbiges Licht hindurchgeht. Der starken Färbung wegen sind die Absorptionsspectren der Lösungen unter einander wenig verschieden. Ein dunkles Band erstreckt sich meist vom äussersten violett bis zum Grün, der sichtbare Theil des Spectrums ist wenig leuchtend. Aehnliches Verhalten zeigen die durch ausgeschiedenen Schwefel, durch Chlorsilber oder Kieselsäurehydrat opalisirend gemachten Flüssigkeiten. Die Fähigkeit der Schwefelmetalle in den colloidalen Zustand überzugehen und in demselben zu verharren scheint ähnlich wie Schmelzbarkeit, Dehnbarkeit u. s. w. eine periodische Function der Atomgewichte zu sein. Schertel.

Ueber die Reinigung des Quecksilbers, von J. M. Crafts (*Bull. soc. chim.* **49**, 856—860). Verfasser reinigt das Quecksilber durch Oxydation mittels atmosphärischer Luft. Als Apparat dient ihm eine 1.5 m lange und 50 mm weite Glasröhre, welche in einer leicht geneigten Holzrinne ruht. Das untere Ende ist durch einen Stopfen geschlossen, welcher mit einer Trichterröhre zum Eingiessen des Quecksilbers und einer Röhre mit Hahn zum Ablassen versehen ist. Das obere Ende ist mit einer Saugpumpe verbunden, mittelst welcher man 24 Stunden lang Luftblasen durch die Quecksilbersäule steigen lässt. Die Unreinigkeiten sammeln sich an der Oberfläche in Gestalt eines schwarzen Staubes und werden nach dem oberen Ende der Röhre getrieben, so dass nach 24 Stunden die metallische Oberfläche vollkommen rein erscheint. Das Verfahren eignet sich besonders für ein nur wenig verunreinigtes Quecksilber. — Durch gereinigtes Quecksilbers wurde 10 Tage lang ein Luftstrom geleitet, ohne dass eine bemerkenswerthe Quantität Oxyd gebildet wurde. Der Luftstrom war aber zuvor sorgfältig von all den Beimengungen befreit worden, welche in der Laboratoriumsluft und in jedem Raume, in welchem Gas gebrannt wird, stets vorhanden sind. — Platin wird in der Kälte von Quecksilber nicht angegriffen. Aber durch Kochen mit Quecksilber bei Abschluss der Luft wurden dünne Platinbleche angefressen. Der grösste Theil des Platins scheint als schwarzer feiner Staub im Quecksilber suspendirt. Wird durch einen Luftstrom der schwarze Platinstaub an die Oberfläche getrieben und dann das Quecksilber destillirt, so bleibt nur eine unbedeutende Menge Platin als Destillationsrückstand. Schertel.

Untersuchungen über einige Rhodiumsalze, von E. Leidié (*Compt. rend.* 107, 234—237). Rhodiumammoniumchloronitrat, $RhCl_3$, $3NH_4Cl$, $NH_4.NO_3$, fällt in chromsesquichloridähnlichen Schuppen aus, wenn man concentrirte Lösungen von Salmiak, Rhodiumammoniumchlorid und Salpetersäure zusammenbringt; durch Wasser zerfällt das Salz in $RhCl_3$, $3NH_4Cl$, $1^1/_2 H_2O$. Das Sulfat, $Rh_2(SO_4)_3$ verliert durch Erhitzen auf 440° überschüssige Schwefelsäure, bildet alsdann ein ziegelrothes Pulver, wird beim Lösen in Wasser nicht zerlegt, wennn man nicht mehr als 16 aq auf 1 aq Salz anwendet, und liefert beim Behandeln mit kochendem Wasser ein citronengelbes Pulver von $Rh_2(SO_4)_3 + Rh_2O_3$. Die oxalsauren Doppelsalze haben die Formel $Rh_2 3(C_2O_4)$, $3(M^{II}C_2O_4) + n\,aq$ und krystallisiren schön, und zwar enthält das Rhodiumkaliumsalz (granatrothe, trikline Prismen) 9, das Rhodiumnatriumsalz 12, das Rhodiumammoniumsalz 9 und das Rhodiumbaryumsalz (orange) 6 Mol. Krystallwasser. Gabriel.

Ueber Chlor- und Bromyttrium und Schwefelyttriumnatrium, von A. Duboin (*Compt. rend.* 107, 243—245). Wasserfreies, krystallisirtes Chloryttrium wird erhalten, wenn man über reine Yttererde, welche sich in einem Schiffchen aus Retortenkohle in einem glühendem Porzellanrohre befindet, ein Gemisch von Chlor und Kohlenoxyd leitet; im Vorstoss und in der Vorlage verdichtet sich das Chlorid als weisses krystallinisches Pulver, welches aus rectangulären Blättchen besteht. Wasserfreies krystallisirtes Bromyttrium wird auf analogem Wege bereitet, indem man statt des Chlors Brommdampf benutzt. Krystallisirtes Schwefelyttriumnatrium, $Na_2S.Y_2S_3$, erhält man durch Ueberleiten von trockenem Schwefelwasserstoff über ein auf ca. 1000° erhitzes Gemisch von Yttererde und Chlornatrium, welches sich in einem Schiffchen aus Retortenkohle in einem Porzellanrohr befindet; beim Auflösen des Reactionsproductes bleibt das Sulfid in grünlichen, hexagonalen Blättchen zurück, welche von verdünnten Säuren (sogar Essigsäure) zerlegt werden. Gabriel.

Bemerkungen zu der jüngsten Mittheilung Sabatier's über salzsaures Kupfer- und Kobaltchlorid, von Engel (*Compt. rend.* 107, 178—179). Engel hält sein Kupferchloridchlorhydrat für verschieden von demjenigen, welches Sabatier (*diese Berichte* XXI, Ref. 14) beschrieben hat und hält Sabatier's Kobaltchloridchlorhydrat (l. c.) für ein Kobaltchloridhydrat. Gabriel.

In welcher Oxydationsstufe sind Chrom und Mangan in ihren fluorescirenden Verbindungen enthalten? von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 107, 311—314, 468—471, 490—494). Fortsetzung der in *diesen Berichten* XXI, Ref. 599 citirten Arbeit.

Aus den Ergebnissen sei hervorgehoben, dass in der beim Glühen von Thonerde und Chromsesquioxyd entstehenden rosafarbenen Verbindung das Chrom als Sesquioxyd vorhanden und das letztere offenbar die wahre Ursache der Fluorescenz ist. Gabriel.

Ueber eine billige Darstellung der Chloride aus Oxyden, von A. Faure (*Compt. rend.* **107**, 339—340). Die übliche Methode zur Darstellung von Silicium-, Aluminiumchlorid u. s. w. besteht bekanntlich darin, dass man das betreffende Oxyd mit Kohle gemengt in einem Rohr unter Durchleiten von Chlor erhitzt. Verfasser hat das Verfahren folgendermaassen vereinfacht: das betreffende Oxyd wird in einem Gasofen, in welchem die Flammen das zu erhitzende Material von oben nach unten durchströmen, zunächst auf die gewünschte Temperatur gebracht, dann dreht man das Gas ab und leitet in umgekehrter Richtung eine geeignete Mischung von Salzsäure und Naphtalindampf hindurch. Gabriel.

Ueber amorphes Antimon, von F. Hérard (*Compt. rend.* **107**, 420). Wenn man Antimon im Stickstoffstrom auf dunkele Rothgluth erhitzt, so verwandelt es sich in das zuerst von Gore durch Elektrolyse der Halogenverbindungen des Antimons erhaltene amorphe Antimon, indem sich graue Dämpfe entwickeln, welche sich an den Wandungen des Glasrohrs als graues Pulver verdichten. Letzteres besteht aus kleinen, aneinander gereihten Kugeln, enthält 98.7 pCt. Metall, hat die Dichte 6.22 bei 0°. Tritt intermediär vielleicht Stickstoffantimon auf? Gabriel.

Ueber vier neue Zinktitanate hat Lucien Lévy (*Compt. rend.* **107**, 421—423) durch Zusammenschmelzen von Titansäure mit Zink- und Kaliumsulfat dargestellt, nämlich 1) $TiO_2 . 2ZnO$ (aus den drei Componenten im Mengenverhältniss 2 : 15 : 15 bei heller Rothgluth) in schwarzen krystallinischen Massen von der Dichte 4.16 bei 20°; 2) $TiO_2 . 3ZnO$ (aus einem entspr. Gemisch 1 : 5 : 1 — 2 bei dunkelrothgluth) als gelbes Krystallpulver von der Dichte 3.83 bei 20°; 3) $TiO_2 . ZnO$ (aus einem Gemisch 2 : 8 : 3 bei Hellrothgluth) als hellviolette, zuweilen partiell krystallinische Masse von der Dichte 3.17 bei 20° und 4) $5TiO_2 . 4ZnO$ (aus einem Gemisch 3 : 12 : 1 bei Kirschrothgluth) in braunen Blättern von der Dichte 3.68 bei 19°. Gabriel.

Ueber einige auf trockenem Wege gewonnene krystallisirte Ferrikaliumhydrate, von G. Rousseau und J. Bernheim (*Compt. rend.* **107**, 240—243). Unter ähnlichen Bedingungen, wie sie für Natron in *diesen Berichten* XXI, 509 angegeben worden sind, geht das Kaliumhydrat keine krystallisirten Verbindungen mit dem Eisenoxyd ein; dagegen erhält man derartige Körper in röthlichen Krystallen, wenn man eisensauren Baryt oder Mitscherlich's oder besser Salm-

Horstmar's Eisenoxydkali mit Kali oder einer Mischung von Kali und Chlorkalium auf helle Rothgluth erhitzt, oder wenn man eine Mischung von zwei Theilen Eisenvitriol mit einem Theil Chlorkalium calcinirt. Bei dem letztgenannten Versuche wurden, je nachdem man die Hitze kürzer oder länger andauern liess, Producte erhalten, welche 11.45 pCt. Wasser und 3.66 pCt. Kali oder 1.47 pCt. Wasser und 1.08 pCt. Kali enthielten.

Gabriel.

Das Verhalten des Eisenchlorides zu den Schwermetallen, von H. Schild (*Berg- u. Hüttenm. Zeitg.* 47, 251—252). Der Verfasser gelangt durch das Studium der Einwirkung von Eisenchlorid auf die Metalle zu der Ansicht, dasselbe sei eine Molecularverbindung von Eisenchlorür und Chlor.

F. Mylius.

Ueber die Enstehung der Salpetersäure und salpetrigen Säure in der Natur durch Verdampfung von Wasser, durch alkalische Substanzen und durch den Boden an sich, von Anton Baumann (*Landwirthschaftl. Versuchsstationen* 35, 217—260). Die Beobachtung Schönbein's, dass beim Verdampfen von Wasser salpetrigsaures Ammonium entsteht, und somit eine Fixirung des Stickstoffs aus der Luft erfolgt, ist schon wiederholt einer Prüfung unterzogen worden, und man neigt wohl jetzt allgemein der Ansicht zu, dass der gasförmige Stickstoff nicht im Stande ist, sich mit dem Wasser zu Ammoniumnitrit zu verbinden. Aus den zahlreich angestellten sorgfältigen Versuchen des Verfassers geht hervor, dass Wasser, welches über einer freien Gasflamme verdampft wird, salpetrige Säure aus den Verbrennungsproducten des Gases aufnimmt. Die Aufnahme dieser Säure erfolgt besonders leicht, wenn alkalische Substanzen in Luftbädern getrocknet werden, welche man durch eine untergestellte Flamme heizt; im gefällten kohlensauren Kalk des Handels wurde meist salpetrige oder Salpetersäure nachgewiesen; es wird hervorgehoben, dass durch die Aufnahme von Stickstoffoxyden aus den Verbrennungsgasen viele früheren Beobachtungen, namentlich auch diejenigen Schönbein's, verständlich werden. Die Abhandlung bietet im Uebrigen vorwiegend agricultur-chemisches Interesse.

F. Mylius.

Ueber die Bildung kieselsaurer Schlacken (*Berg- und Hüttenmänn. Zeitung* 45, 253—256). Die Mittheilung ist ein ausführliches Referat über eine Arbeit von Elbers (im *Eng. Min. Journ.* Bd. 43, S. 165) und lässt sich im kurzen Auszuge nicht wiedergeben.

F. Mylius.

Ueber die Widerstandsfähigkeit der Farbstoffe auf den Geweben gegen die Einwirkung des Lichtes, von Jules Joffre (*Bull. soc. chim.* 49, 860—862). Verfasser macht auf die Umstände aufmerksam, welche das Ergebniss von Versuchen über die Beständig-

keit der Farben im Lichte beeinflussen. Ein gefärbter Stoff wird um so weniger veränderlich erscheinen, je mehr Farbstoff er aufgenommen hat. Neben der Intensität des Sonnenlichtes hat auch der Zustand der Atmosphäre grossen Einfluss auf den Ausfall der Versuche, indem feuchte Luft die Veränderung der Farben durch die Sonnenstrahlen sehr stark befördert. Schertel.

Ueber die Absorption gewisser Reagentien durch die Gespinnstfasern, von Edmund Knecht (*Chem. Zeit.* XII, 1171—1174). Es wurden zahlreiche quantitative Versuche über die Absorption von Säuren, Alkalien und Salzen durch Wolle, Baumwolle und Seide aus wässerigen Lösungen angestellt. »Wolle, Seide und Baumwolle besitzen gemeinschaftlich die Eigenschaft, Säuren aus verdünnten Lösungen zu absorbiren. Bei der Siedehitze erscheint die Affinität zu Schwefelsäure am grössten für Wolle, dann folgt Baumwolle und zuletzt Seide. Durch Kochen in Wasser wird die freie Säure aus der Faser langsam und nur theilweise ausgezogen.« So beträgt z. B. die in der Wolle fixirte und nicht daraus entfernbare Schwefelsäure 2.3 pCt. der Wolle. Wolle absorbirt beträchtlich mehr Kalilauge als Baumwolle. Die Lauge kann aber gänzlich durch Kochen mit Wasser entfernt werden. Neutrale Salze werden von den Fasern kaum absorbirt, Alaun in sehr beträchtlicher Menge, wobei eine Zersetzung in dem Sinne erfolgt, dass basisches Thonerdesulfat fixirt wird, während freie Schwefelsäure in der Lösung bleibt. F. Mylius.

Apparat zur Unterhaltung eines constanten Druckes bei der Destillation unter vermindertem Druck, von W. H. Perkin (*Chem. Soc.* 1888, [1], 689—694). Ein Kugelventil wird durch einen Electromagneten geöffnet, welcher in Thätigkeit tritt, sobald die Quecksilbersäule die gewünschte Höhe erreicht und damit die Platinspitze eines durch einen Stopfen in die Barometerröhre tauchenden Kupferdrahtes berührt hat. Es tritt dann nur soviel Luft durch das Ventil in den Apparat, bis der Contact des Quecksilbers mit dem Leitungsdraht eben wieder aufgehoben ist. Für den Elektromagneten genügt eine Bichromatbatterie, die durch mehr oder weniger tiefes Eintauchen des Zinkes passend eingestellt wird. Der dem vorliegenden Apparat im Princip ähnliche von Brown (*Proc. Phys. Soc.* Lond. 1880; 3, 68) hat den Nachtheil, dass er zur Drehung der Electromagnete eine Maschine verlangt. Schotten.

Chlorentwickelungs-Apparat, von A. Vosmaer (*Zeitschr. f. anal. Chemie* 27, 638—640). Ein Apparat zur Chlorentwickelung wird beschrieben und abgebildet, bei welchem die Salzsäure durch eine Hebervorrichtung in die Entwickelungsflasche geführt und nach dem Gebrauch durch den gleichen Heber entfernt werden kann.

F. Mylius.

Organische Chemie.

Ueber das Diisokrotyl und einige seiner Derivate, von S. Przybytek (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1888 [1], 506 bis 513). Dem aus dem Isokrotylbromid durch Einwirken von Natrium entstehenden Kohlenwasserstoff schreibt Przybytek die Structur $C(CH_3)_2:CH.CH:C(CH_3)_2$ zu und bezeichnet ihn als Diisokrotyl. Wird Isokrotylbromid, $(CH_3)_2C:CHBr$, das auf gewöhnliche Weise aus dem Isobutylen, als bei 91—96°, unter 754 mm, siedend erhalten worden war, zu mit Aether überschichtetem metallischem Natrium gegossen, so ist anfangs keine Einwirkung zu bemerken, aber schon nach 15—20 Minuten tritt eine stürmische Reaction ein. Es mussten daher die Röhren, in welche dieses Gemisch gebracht wurde, vor dem Zuschmelzen durch kaltes Wasser gekühlt werden. Die zugeschmolzenen Röhren wurden bei Zimmertemperatur in einem Wasserbade stehen gelassen. Nach 5 Tagen hatte der gelb gewordene Inhalt um etwa $^1/_5$ seines Volums abgenommen. Darauf werden die Röhren noch 10 Tage hindurch bei 30—40° stehen gelassen, bis keine weitere Volum-Abnahme zu bemerken war. Beim Oeffnen der Röhren entwich eine bedeutende Menge von Gas, das sich grösstentheils als Isobutylen erwies. Nach dem Abfiltriren und Verjagen des Aethers destillirte das Reactionsproduct hauptsächlich zwischen 120—150° über, eine den Ueberschuss des angewandten Natriums enthaltende, harzige Masse zurücklassend. Es gelang aber nicht, einen constant siedenden Antheil herauszufractioniren, weil, wie sich herausstellte, das Diisocrotyl die Fähigkeit besitzt, sich leicht zu polymerisiren. Bei wiederholtem Destilliren fand nämlich eine bedeutende Erniedrigung der Siedetemperatur statt, während nach längerem Aufbewahren der Kohlenwasserstoff immer höher siedete. Unmittelbar nach dem Destilliren zwischen 125—130° gab der Kohlenwasserstoff beim Abkühlen Krystalle, die bei +4°—5° schmolzen; nach einige Monate währendem Aufbewahren gab jedoch dieselbe Probe zwischen +12° und +22° schmelzende Krystalle. Die Zusammensetzung C_8H_{14} des Diisokrotyls wurde durch Analyse und Dampfdichte-Bestimmung des zwischen 125—130° siedenden Antheiles festgestellt. Das specifische Gewicht desselben war 0.7726 bei 18°. An der Luft absorbirt das Diisokrotyl begierig Sauerstoff. In einem mit Sauerstoff gefüllten Eudiometer absorbirte 1 ccm des Diisokrotyls über Quecksilber im Laufe von 5 Tagen 17.7 ccm des Gases. Mit Brom verbindet sich das Diisokrotyl zu einem flüssigen Tetrabromide. Durch Einwirken von unterchloriger Säure entsteht, infolge gleichzeitiger Addition von Sauerstoff die Verbindung $C_8H_{14}(OH)OCl$ als eine farblose, in

Aether lösliche Flüssigkeit, die sich allmählich bräunt und verdickt. Wird die ätherische Lösung dieses Chlorhydrinoxyds mit pulverförmigem Aetzkali behandelt, so beginnt der Aether zu sieden und man erhält, beim Destilliren des Filtrats unter vermindertem Drucke, das Dioxyd des Diisokrotyls, $C_8H_{14}O_2$, aber nicht in reinem Zustande. Wenn nun der unter einem Drucke von 80—100 mm zwischen 120 und 150° übergegangene Antheil mit Wasser behandelt wird, so scheidet sich das Hydrat des Dioxydes, der krystallinische Octylerythrit, $C_8H_{14}(OH)_4$, aus. In Wasser ist derselbe leicht löslich; wird die Lösung mit Aether behandelt, um ein gleichzeitig entstandenes Oel zu entfernen, so scheidet sich beim Verdunsten über Schwefelsäure der Octylerythrit in langen durchsichtigen Prismen aus. An der Luft verwittern die Krystalle, indem ein unvollständiges Anhydrid des Octylerythrits entsteht. Dasselbe ist ein weisses Pulver, schmilzt bei 152—154° und entspricht der Formel $C_8H_{16}O_3$. Ebenderselbe krystallinische Erythrit $C_8H_{14}(OH)_4$ bildet sich auch beim Erwärmen des Diisokrotylchlorhydrinoxyds auf 100° mit Wasser und Bleioxyd in zugeschmolzenen Röhren.

Jawein.

Ueber die Einwirkung der Jodanhydride der Grenzalkohole auf das Natriumnitroäthan, von N. Sokolow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1888 [1], 579—583). In einer früheren Untersuchung (*diese Berichte* XIX, Ref. 540) zeigte Sokolow, dass bei der Einwirkung von ätzenden und kohlensauren Alkalien in alkoholischer oder wässriger Lösung auf das Nitroäthan die Reaction den folgenden Gleichungen entsprechend verläuft: $3C_2H_5NO_2 + NaOH + 2C_2H_6O = C_6H_9NO + NaNO_2 + 2C_2H_4O + NH_3 + 4H_2O$ und $6C_2H_5NO_2 + 3NaOH = 2C_6H_9NO + 2NaNO_2 + NH_3O + 6H_2O$. Die Mengen des entstehenden Nitrits, des Aldehyds und des Körpers C_6H_9NO wurden quantitativ bestimmt. Inzwischen ist derselbe Körper C_6H_9NO, wie auch die Homologen desselben, C_4H_5NO, C_5H_7NO und $C_7H_{11}NO$, von Götting (*Ann. Chem. Pharm.* 248, 104) durch Einwirken von Alkyljodiden auf das Natriumnitroäthan in alkoholischer Lösung dargestellt worden. Sokolow setzte nun, auf seine früheren Versuche sich stützend, voraus, dass diese Reaction nicht glatt verlaufen könne und wiederholte daher die Versuche von Götting, aber in abgeänderter Form, indem er die Reaction von V. Meyer und Wurster (*diese Berichte* VI, 1169) benutzte. Die Versuche machte Sokolow mit dem Methyl-, Aethyl-, Propyl- und Isobutyljodid durch, von denen immer je 20—26 g auf 13 g über Schwefelsäure getrockneten Nitroäthannatriums genommen wurden. Letzteres wurde in einem dickwandigen, hermetisch verschliessbaren Kolben mit dem Alkyljodide 3—4 Stunden hindurch im siedenden Wasserbade erwärmt. Ein gegenseitiges Einwirken konnte aber nicht bemerkt werden, wie

es auch schon vor 18 Jahren von V. Meyer und Wurster constatirt worden war. Wurde nämlich der Kolbeninhalt nach dem 3stündigen Erwärmen mit Wasser versetzt, so konnte, von unvermeidlichen Verlusten abgesehen, fast alles Alkyljodid zurückgewonnen werden. Wurde die von letzterem abgegossene wässrige Lösung aufgekocht, so konnte, nach dem Erkalten, mittelst Chloroform, der von Sokolow schon früher beschriebene Körper C_6H_9NO isolirt werden; derselbe war mit dem jetzt von Götting beschriebenen identisch. Dasselbe Resultat ergaben alle Alkyljodide. Es unterliegt also keinem Zweifel dass diese Verbindungen allein auf das Nitroäthannatrium keine Einwirkung ausüben. Werden aber ebendieselben Versuche, nur unter gleichzeitigem Zusatz von Alkohol (99 bis 90procentig), wiederholt, so nimmt nach 2stündigem Erwärmen der Kolbeninhalt eine schwarzbraune Färbung an und am Boden sammelt sich ein krystallinisches Pulver von Natriumjodid und beim Abkühlen sich ausscheidendes Natriumnitrit an. Ganz dasselbe ist der Fall, wenn an Stelle der Natriumverbindung, nach Götting, vorher bereitetes Natriumalkoholat mit dem Nitroäthane und Alkyljodide erwärmt wird. Wenn der Kolbeninhalt, nach der vor sich gegangenen Reaction mit dem 8 bis 10fachen Volum Wasser verdünnt wird, so kann die entstandene Verbindung C_6H_9NO sofort mittelst Chloroform ausgezogen werden. Zur Reinigung wurde diese Verbindung mit Wasserdämpfen überdestillirt, wobei sie gleich anfangs als eine gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit überging. Dieselbe destillirte grösstentheils bei 171°; der zwischen 150—168° übergehende Antheil derselben enthielt Chloroform, Wasser und Alkohol. Der Siedepunkt der reinen Verbindung C_6H_9NO, also des Products der Einwirkung von Alkohol oder Wasser auf das Nitroäthannatrium, ist 175° bei 772 mm. Das spec. Gewicht beträgt 1.00023 bei 0°. Dasselbe Product erhielt Sokolow aus dem Nitroäthannatrium auch beim Einwirken von Aethyljodid in alkoholischer Lösung. Die Alkyljodide wirken nur störend auf die Reaction, da sie die Ausbeute an der reinen Verbindung C_6H_9NO verringern. Dass Götting bei der Analyse des Reactionsproductes Zahlen erhielt, die der Zusammensetzung der Homologen C_4H_5NO, C_5H_7NO und $C_7H_{11}NO$ entsprachen, erklärt Sokolow durch die Eigenschaft des Körpers C_6H_9NO, erst in der Nähe seiner Siedetemperatur den zurückgehaltenen Alkohol und Wasser auszuscheiden.

Jawein.

Beiträge zur Kenntniss der Oenanthylsäure von H. A. Wahlfors (*Oefvers. af finska Vet. Soc. förh.* XXX). Nach einer Besprechung und Kritik der zahlreichen in der Literatur zu findenden Angaben über Oenanthylsäuren, beschreibt Verfasser seine eigenen Versuche auf diesem Gebiete. Er hat das flüchtige Product (Tilley's Oel), welches bei Einwirkung von Salpetersäure auf Ricinusöl entsteht, genauer

untersucht. Nach wiederholtem Fractioniren des Oeles erhielt er als Hauptproduct ein Destillat, welches bei 219—222° siedete und bei —11° erstarrte. Diese Substanz habe die Zusammensetzung der Oenanthylsäure, $C_7H_{14}O_2$. Die sorgfältig ausgeführte Untersuchung der Eigenschaften der freien Säure, sowie der ihrer Salze und Aethylester zeigte, dass sie vollkommen identisch ist mit der von Schorlemmer aus normalen Heptylalkohol dargestellten Oenanthylsäure. Ausser diese Säure enthält das Tilley'sche Oel eine in Natronlauge unlösliche Substanz, die bei 160—180° siedet, welche aber vom Verfasser noch nicht eingehender untersucht wurde. Hjelt.

Chlorfumarsäure und Chlormaleïnsäure und das magnetische Rotationsvermögen einiger ihrer Derivate, von W. H. Perkin (*Chem. Soc.* I, 695—713). Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Weinsäure und auf Traubensäure entsteht Chlorfumarsäurechlorid. Dasselbe siedet unter 760 mm Druck fast unzersetzt bei 184.5—187.5°. Wasser zersetzt das Chlorid unter Bildung von Chlorfumarsäure, Schmp. 192°, von welcher einige Salze beschrieben werden, der Aethylester und das Amid. Bei der Destillation und ebenso bei der Behandlung mit ihrem Chlorid oder mit Acetylchlorid geht sie in das bei 196.3° siedende, gewöhnlich bei 34.5°, unter Umständen aber schon unter 0° schmelzende Chlormaleïnsäureanhydrid über, welches bei der Behandlung mit Reagentien Chlormaleïnsäure und deren Derivate liefert. Beim Eindampfen mit concentrirter Salzsäure geht die Chlormaleïnsäure in Chlorfumarsäure über. Keine dieser Säuren ist mit derjenigen isomeren identisch, welche nach Carius (*Ann. Chem.* 142, 139) aus Benzol zu erhalten ist. Die Chlorirung beeinflusst die Siedetemperatur von Fumarsäure, Maleïnsäure und dem Anhydrid in ganz verschiedener Weise, so dass z. B. das chlorirte Anhydrid bei einer niedrigeren Temperatur siedet, als das nicht chlorirte. Das magnetische Rotationsvermögen erfährt durch die Chlorirung eine etwa gleiche Steigerung bei den Aethern und dem Chlorid. Das Rotationsvermögen des Chlormaleïnsäureanhydrids, obwohl abnorm, entfernt sich nicht so weit von dem berechneten Werth, wie das des Maleïnsäureanhydrids. Schotten.

Eine neue Methode der Darstellung gemischter tertiärer Phosphine, von N. Collie (*Chem. Soc.* 1888, I, 714—726). Bei der Destillation gemischter Phosphoniumchloride geht Aethylen über oder ein anderer ungesättigter Kohlenwasserstoff und das Hydrochlorid eines Trialkylphosphins. Diese Hydrochloride, im Dampfzustand wahrscheinlich dissociirt, in der Kälte wieder verbunden, werden durch Natronlauge zerlegt, mit Natronhydrat getrocknet und behufs weiterer Reinigung fractionirt destillirt. Auf diese Weise wurden dargestellt aus:

Dimethyl-Diäthylphosphoniumchlorid . .	Dimethyläthylphosphin,	Sdp. 83 — 85°
Triäthyl-Methylphosphoniumchlorid . .	Diäthylmethylphosphin,	» 110 — 112°
Triäthyl-Propylphosphoniumchlorid . .	Diäthylpropylphosphin,	» 146 — 149°
Triäthyl-Isoamylphosphoniumchlorid . .	Diäthylisoamylphosphin,	» 185 — 187°
Triäthyl-Benzylphosphoniumchlorid . .	Diäthylbenzylphosphin,	» 252 — 255°
Diäthyl-Dibenzylphosphoniumchlorid . .	Dibenzyläthylphosphin,	» 320 — 330°

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Brom auf Ferricyankalium, von E. Reynolds (*Chem. Soc.* 1888, I, 767—773). Wenn das Ferricyankalium im Ueberschuss vorhanden ist oder wenn bei Ueberschuss von Brom die Einwirkung sehr lange dauert, so resultirt ein mehr oder weniger reines Berlinerblau. Lässt man aber 40 g Brom mit einer gesättigten Lösung von 20 g Ferricyankalium am Rückflusskühler fünf bis sechs Stunden gelinde kochen, so hat sich ein schwarzer Körper abgeschieden, der mit verdünnter Salzsäure und kaltem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $Fe_3 Cy_8 . 4 H_2 O$ besitzt. Gegen Reagentien verhält sich dieses schwarze Eisencyanid ähnlich wie Berlinerblau. Schotten.

Einige von Nitroanilin derivirende Amine und Amide, von R. Meldola und E. Salomon (*Chem. Soc.* 1888, I, 774—780). Die Alkylnitroaniline lassen sich mit Vortheil durch Zersetzung der Alkylderivate der entsprechenden Diazoamidoverbindungen mit Salzsäure darstellen; man hat also zunächst die Dinitrodiazoamidoverbindungen durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge und Bromalkyl oder Jodalkyl in ihre Alkylverbindungen zu verwandeln.

Methyl-*p*-Nitranilin, nach der Gleichung: $NO_2 . C_6H_4 . N_3 . CH_3 . C_6H_4 . NO_2 + HCl = NO_2 . C_6H_4 . Cl + NO_2 . C_6H_4 . NH . CH_3 + N_2$ entstanden, Schmp. 152° hat noch schwach basische Eigenschaften, die concentrirte salzsaure Lösung wird durch Wasser gefällt. Die Nitrosoverbindung des Methyl-*p*-Nitranilins schmilzt bei 100°, die Acetylverbindung bei 153°, die Benzoylverbindung bei 112°. Methyl-*m*-Nitranilin, Schmp. 127—128°, in derselben Weise dargestellt, ist identisch mit dem bereits durch *diese Berichte* XIX, 548 bekannten. Schmp. der Acetylverbindung 94—95°; der Benzoylverbindung 104°. Das in der angegebenen Weise hergestellte Aethyl-*m*-nitranilin ist identisch mit dem in *diesen Berichten* XIX, 149 beschriebenen. Schotten.

Untersuchungen über die Constitution der Azo- und Diazoderivate, von R. Meldola und F. W. Streatfield (*Chem. Soc.* 1887, I, 434—451; 1888, I, 664—678). Bezüglich dieser an experimentellen Ergebnissen und an Speculationen reichen Abhandlungen wird auf die Originale verwiesen. Vergl. auch *diese Berichte* XIX, Ref. 603 und Originalabhandl. 3239. Schotten.

Das Rotationsvermögen von Benzolderivaten, von J. Lewkowitsch (*Chem. Soc.* 1888, I, 781). Da unter Zugrundelegung der Ladenburg'schen Prismenformel in Benzoltriderivaten mit drei verschiedenen Radicalen in der Stellung 1, 2, 3 ein asymmetrisches Kohlenstoffatom in Stellung 5 vorhanden ist, so hat der Verfasser versucht, dergleichen Derivate mit Hülfe der Cinchoninsalze und mit Hülfe von Pilzculturen in zwei optisch active Componenten zu zerlegen; aber die aus den gut krystallisirten Salzen wieder abgeschiedenen Säuren (*β*-*m*-Homosalicylsäure, *β*-*o*-Homometoxybenzoësäure, Methoxytoluylsäure) erwiesen sich als inactiv. Die zweite Methode scheiterte an der antiseptischen Wirkung der Säuren, welche ein Wachsthum von *Penicillium glaucum* nicht zuliess. Schotten.

Die Einwirkung von Chromoxychlorid auf orthosubstituirtes Toluol, von C. Stuart und W. J. Elliott (*Chem. Soc.* 1888, I, 803—805). *o*-Chlor-, *o*-Brom- und *o*-Jodtoluol verbinden sich, wie Toluol, mit Chromoxychlorid, wenn die Componenten in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff zusammengebracht werden. Die Verbindung des *o*-Chlortoluols zerfällt mit Wasser unter Bildung von *o*-Chlorbenzaldehyd, Sdp. 205—210°; diejenige des *o*-Bromtoluols unter Bildung von *o*-Brombenzaldehyd, Sdp. 215—220°, und *o*-Brombenzalchlorid, Sdp. 225—235°; diejenige des *o*-Jodtoluols unter Bildung von nur ganz wenig *o*-Jodbenzaldehyd neben viel *o*-Jodbenzalchlorid, welches zwischen 243—250° unter Zersetzung siedet. Die Chloride werden durch Kochen mit Pottaschelösung in die Aldehyde verwandelt. Schotten.

Ueber die Anwendung des Anilins als Absorptionsmittel für Cyan in Gasgemischen, von M. Loeb (*Chem. Soc.* 1888, I, 812—814). Zur Absorption von Cyan neben der dasselbe gewöhnlich begleitenden Kohlensäure und dem Kohlenoxyd eignet sich das von Jaquemin (*diese Berichte* XVIII, Ref. 343) empfohlene Anilin nicht. Die bei der Bildung von Cyananilin auftretende Blausäure wird allerdings vom Anilin gebunden, ausserdem aber auch erhebliche Mengen Kohlensäure und Kohlenoxyd. Endlich vermag die Kohlensäure die Blausäure aus ihrer Verbindung mit Anilin auszutreiben. Schotten.

Ueber Elektrolyse des Phenols mit Wechselströmen, von E. Drechsel (*Journ. pr. Chem.* 38, 65—74). Bei der Elektrolyse des Phenols mit Wechselströmen in Gegenwart von schwefelsaurer Magnesia (*diese Berichte* XVII, Ref. 304) entsteht neben Phenylschwefelsäure, Bioxybenzolen und Säuren der fetten Reihen ein öliger Körper, welcher jetzt als Hydrophenoketon, $C_6H_{10}O$, erkannt worden ist. Mit Phenylhydrazin vereinigt er sich unter Wasseraustritt zu einer krystallisirten Verbindung, die bei der Behandlung mit verdünnter Säure Ammoniak abspaltet und damit in Hydrophenanilid, $C_{12}H_{13}N$, übergeht, welches in farblosen, in Wasser nur wenig, in Alkohol leicht löslichen Blättchen, Schmp. 108°, krystallisirt. Das Hydrophenoketon ist als die Muttersubstanz der bei der Elektrolyse auftretenden Fettsäuren zu betrachten. Die Capronsäure entsteht aus dem Keton durch Aufnahme der Elemente des Wassers unter Sprengung des Benzolringes. — Auf die Aehnlichkeit der bei der Elektrolyse verlaufenden Processe mit den im Thierkörper vor sich gehenden Synthesen und Zersetzungen wird vom Verfasser aufs Neue hingewiesen. Schotten.

Zur Elektrolyse mit Wechselströmen, von E. Drechsel (*Journ. pr. Chem.* 38, 75—77). Ueber diesen Gegenstand haben die Herren Mancuvrier und Chappuis in den *Compt. rend.* 106, 1719, 107, 31 und 92 eine Reihe von Publicationen gemacht, ohne die Resultate des Verfassers zu erwähnen, obwohl fast alle von jenen veröffentlichten Thatsachen bereits vom Verfasser beschrieben sind. Eine diesen Sachverhalt klar stellende Notiz, welche dem Sekretär der Akademie überreicht wurde, ist von diesem in die *Compt. rend.* nicht aufgenommen worden. Schotten.

Ueber die Phenacetursäure und ihre Derivate, von E. Hotter (*Journ. pr. Chem.* 38, 97—117). Ausser dem schon (*diese Berichte* XX, 81—85) beschriebenen Kupfersalz und dem Aethylester sind noch das Calcium-, Silber-, Blei- und Zinksalz dargestellt worden; ferner der Methylester, Schmp. 86—87°; der Normal-Propylester, Schmp. 31°; das Amid, Schmp. 174° und des letzteren Quecksilbersalz. Durch Eintragen der Phenacetursäure in kalte Salpetersäure, spec. Gewicht 1.33, wurde die *p*-Nitrophenacetursäure hergestellt. Sie ist unlöslich in Benzol und in Aether, schwer löslich in kaltem Wasser, kaltem Alkohol und siedendem Chloroform, leicht löslich in heissem Wasser und heissem Alkohol; sie schmilzt bei 173°. Die Säure, von der auch das Silber- und das Zinksalz dargestellt und beschrieben ist, zerfällt mit Salzsäure gekocht in Glycin und *p*-Nitrophenylessigsäure; von Schwefelammonium wird die Nitrosäure zu *p*-Amidophenacetursäure reducirt, aus Alkohol rhombische Blätt-

chen, die sich bei 200° zersetzen ohne zu schmelzen. Bei dem Versuch der Verwandlung der Phenacetursäure in Phenacetylglycolsäure mit Hülfe von salpetriger oder unterchloriger Säure wurde nur Phenylessigsäure erhalten. Auch der Versuch der Synthese aus Calciumglycolat und Phenylessigsäurechlorid lieferte nur Phenylessigsäure. Wenn Phenylessigsäure in Menge von mehreren Gramm dem menschlichen Organismus zugeführt wurde, konnte im Harn niemals Phenacetursäure, sondern immer nur Hippursäure nachgewiesen werden. Dieses Resultat ist auffallend, nachdem E. und H. Salkowski (*diese Berichte* XII, 654) die Phenacetursäure nach Fütterung von Phenylessigsäure im Harn von Hunden nachgewiesen haben und nachdem E. Salkowski (*diese Berichte* XVII, 3010) die Phenacetursäure im normalen Pferdeharn aufgefunden hat. Schotten.

Ueber Chrysoïdin- und Amidophenylenharnstoff, von A. Jentzsch (*Journ. pr. Chem.* 38, 121—139). Der Chrysoïdinharnstoff, $C_6H_5N_2C_6H_3(NH)_2CO$, bildet sich beim Einleiten von Phosgen in kalte Lösung von Chrysoïdin in Chloroform. Durch seine nur geringe Löslichkeit in Chloroform vom Chrysoïdin getrennt, aus der heissen verdünnt-alkoholischen Lösung des Chlorhydrats durch Ammoniak gefällt, bildet er goldgelbe Krystallblättchen, fast unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, bei 300° noch nicht geschmolzen. Er bildet mit Säuren gut krystallisirte Salze, welche beim Kochen mit Wasser zerlegt werden. Bei der Reduction mittelst Zinn und Salzsäure zerfällt der Chrysoïdinharnstoff in Anilin und Amidophenylenharnstoff, $H_2N.C_6H_3.(NH)_2CO$. Aus der durch Schwefelwasserstoff von Zinn befreiten Lösung wird nach Zusatz von Barythydrat das Anilin abdestillirt, das Baryum durch Schwefelsäure, und der Harnstoff aus dem Filtrat vom Baryumsulfat durch Ammoniumoxalat als oxalsaures Salz gefällt. Letzterer ist leicht löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem, fast unlöslich in Alkohol. Der durch Natriumcarbonat in Freiheit gesetzte Amidophenylenharnstoff krystallisirt aus Wasser in farblosen Blättchen, die sich bei 220° zersetzen. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid liefert er den bei 248° schmelzenden Triacetylamidophenylenharnstoff. Mit flüssigem Chlorkohlenoxyd in starkwandige Glasröhren eingeschlossen und auf 120° erhitzt, wird der Harnstoff in das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ganz unlösliche, in Alkalien lösliche und durch Säuren wieder fällbare blättrig-krystallinische Dicarbonyltriamidobenzol, $C_6H_3.N_3H_2.(CO)_2$, verwandelt. Von der Diazoverbindung des Amidophenylenharnstoffs wurde nur das Bromid, $BrN_2.C_6H_3.(NH)_2CO$, rein dargestellt. Chlorkalk, Kaliumbichromat oder Brom oxydiren den Harnstoff zu einem nicht näher untersuchten blauen Farbstoff. Schotten.

Ueber das Allen, von A. Béhal (*Bull. soc. chim.* XLVIII, 788—799). Verfasser beschreibt die vergeblichen Versuche, welche er zur Darstellung der mit dem Allylen isomeren gasförmigen Verbindung $CH_2 . C . CH_2$ unternahm. Die Darstellung gelang weder durch Entziehung von Jod aus Jodallyl noch durch Entziehung von Brom aus Trimethylenbromid, noch durch Entwässerung von Allylalkohol. Er wiederholte die Versuche von Hartenstein (*Journ. pr. Chem.* [2] 7, 295), dem β-Epichlorhydrin das Chlor zu entziehen mit ebenso negativem Resultate wie die von Aarland (*ebend.* [2] 6, 256) beschriebene Elektrolyse der Itakonsäure, und kommt zu dem Schlusse, dass das Allen noch nicht isolirt worden sei und vermutlich im freien Zustande nicht bestehen könne. Schertel.

Ueber die Darstellung und die Eigenschaften des Allens, von G. Gustavson und N. Demjanoff (*Journ. pr. Chem.* 38, 201—207). Behufs Darstellung des Allens, $CH_2 : C : CH_2$, lässt man zweifach gebromtes Propylen, $C_3H_4Br_2$, in einen Kolben tropfen, welcher mit einem aufgerichteten Kühler verbunden und in welchem Zinkstaub und 80procentiger Weingeist enthalten ist. Das Bibrompropylen, Sdp. 140—141°, wird durch die Einwirkung von grob gepulvertem Kalihydrat auf Tribrombydrin dargestellt, und das letztere aus Brom und Allylbromür. 10 g $C_3H_4Br_2$ gaben 900—1000 ccm Gas. Das Allen giebt keinen Niederschlag in ammoniakalischer Kupferchlorür oder Silbernitratlösung; dagegen werden in wässrigen Lösungen von Quecksilbersulfat und -chlorid Niederschläge erzeugt. Mit Brom vereinigt sich das Allen zu dem Tetrabromid $C_3H_4Br_4$, einer bei — 18° erstarrenden Flüssigkeit, welche bei der Behandlung mit Zinkstaub wieder Allen liefert; das aus dem isomeren Allylen und Brom hergestellte, in einer Kältemischung flüssig bleibende isomere Tetrabromid liefert bei der Behandlung mit Zinkstaub wieder Allylen. In ätherischer Lösung mit Natrium im Rohr auf 100° erhitzt, wird das Allen $CH_2 : C : CH_2$ in das isomere Allylen $CH_3 . C : CH$ verwandelt. Das zur Darstellung des Allens benutzte Bromid hat die Constitution $CH_2Br . CBr : CH_2$ und das Tetrabromid ist $CH_2Br . CBr_2 . CH_2Br$. Zu Schwefelsäure verhält sich Allen wie Allylen, nach Verdünnen der Lösung mit Wasser lässt sich Aceton abdestilliren. In dem Falle des Allens verläuft die Reaction nach folgenden Gleichungen:

$$CH_2 : C : CH_2 + 2H_2SO_4 = CH_3 . C(HSO_4)_2 . CH_3$$
$$CH_3 . C(HSO_4)_2 . CH_3 + H_2O = CH_3 . CO . CH_3 + 2H_2SO_4.$$

Schotten.

Beiträge zur Kenntniss der cyanursauren Salze, von A. Claus und O. Putensen (*Journ. pr. Chem.* 38, 208—229). Beim Zusammenbringen einer Lösung von cyanursaurem Ammon und ammoniak-

kalischer Kupfersulfatlösung fällt immer dasselbe Salz $Cu(C_3N_3O_3H_2)_2 + 2NH_3$, gleichgiltig, ob die Cyanursäure oder ob Kupfersulfat im Ueberschuss vorhanden ist, oder ob das Ammoniak verdünnt oder concentrirt angewendet wird. Kocht man dieses pfirsichblüthrothe Salz mit einem grossen Ueberschuss von verdünntem Ammoniak, so krystallisirt beim Erkalten ein violettes Salz mit $3NH_3$. Kaltes concentrirtes Ammoniak verwandelt das Salz in ein unbeständiges tiefblaues mit $4NH_3$. Kocht man das rothe ammoniakhaltige Salz mit Wasser, so entsteht ein amorphes, blaugrünes, basisches Salz von der Zusammensetzung $C_3N_3O_3(CuOH)_3 + 3H_2O$. Dasselbe Salz bildet sich auch beim Eintragen von frisch gefälltem Kupferoxydhydrat in heisse wässrige Cyanursäurelösung. Durch Versetzen einer Lösung des primären Natriumsalzes der Cyanursäure mit der berechneten Menge Kupfersulfat fällt ein amorphes, graublaues Salz $C_3N_3N_3HCu + 3H_2O$. Giesst man eine Lösung von saurer cyanursaurer Magnesia mit Kupfersulfatlösung zusammen, so fällt ein grüner Niederschlag und aus dem sofort hergestellten Filtrat desselben scheiden sich lichtblaue Nadeln von neutralem cyanursaurem Kupfer aus $C_6N_6O_6Cu_3 + 1^1/_2H_2O$. Uebersaure cyanursaure Magnesia $C_9N_9O_9H_7Mg + 3H_2O$ krystallisirt in farblosen Nadeln. Es wurden ferner dargestellt: cyanursaures Cadmiumoxydammoniak, cyanursaures Zinkammoniumammoniak, cyanursaures Nickeloxydulammoniak, cyanursaures Nickeloxydul und Kobaltoxydul, die Salze des Tetramethylammoniums, Chinolins, Chinins, Cinchonins, Strychnins, Narcotins, Coffeïns, die letzteren vielfach in zwei Modificationen mit 1 resp. 2 Molekülen Säure oder Base.

Schotten.

Synthese der Toluylpropionsäure, von E. Burcker (*Bull. soc. chim.* XLIX, 448—450). Durch Einwirkung von Bernsteinsäureanhydrid auf Toluen in Gegenwart von Aluminiumchlorid wurde Toluylpropionsäure erhalten: $C_7H_8 + C_2H_4 . C_2O_2 . O = C_7H_7 . CO . C_2H_4 . CO_2H$. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser stellt dieselbe Blätter oder feine Nadeln dar, welche bei 120° schmelzen und bei noch etwas höherer Temperatur eine schöne rothe Farbe annehmen. Die Säure bildet mit Kalium und Natrium leicht lösliche Salze. Das in warzenförmigen Aggregaten krystallisirende Barytsalz $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ba + 4H_2O$ verliert gegen 110° das Krystallwasser. Das Silbersalz $C_{11}H_{11}O_3 . Ag$ bildet feine Nadeln, die in Wasser unlöslich sind.

Schertel.

Umwandlung vom Oenanthyliden und Capryliden, Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe in substituirte Acetylene unter dem Einflusse von alkoholischem Kali, von A. Béhal (*Bull. soc. chim.* XLIX, 581—584). Faworsky (*diese Berichte* XX, 781 Ref.) hat gezeigt, dass Methylacetylen und Propylacetylen unter der Ein-

wirkung von alkoholischem Kali in substituirte Acetylene umgewandelt werden. Verfasser wollte das Verhalten der Acetylene von höherem Atomgewichte untersuchen. Zur Darstellung des Oenanthylidens behandelte er Oenanthylenchlorid bei 140—150° sieben Stunden lang mit trockenem Kalihydrat, welches bessere Dienste leistet als das alkoholische Kali. Der durch Wasser ausgeschiedene und rectificirte Kohlenwasserstoff wurde in die Kupferverbindung übergeführt, aus welcher man das Oenanthyliden mit dem Siedepunkt 102° unter 750 mm Druck und von der Dichtigkeit 0.7508 bei 0° erhält. Wird dasselbe mit alkoholischem Kali im Oelbade während 24 Stunden auf 140—150° erwärmt, so zeigt das Reactionsproduct unter 750 mm Druck den Siedepunkt 112—113° und die Dichtigkeit 0.7632 bei 0°. Es geht keine Verbindungen mit Kupfer und Silber ein, wohl aber mit Quecksilberchlorid. Durch Wasseraufnahme unter Vermittelung von concentrirter Schwefelsäure geht es in ein Methylaceton über, und verbindet sich mit Natriumbisulfid. Das Umwandlungsproduct des Oenanthyliden, ist sonach das Methylbutylacetylen. Dasselbe ist nicht identisch mit dem von Truchot aus Petroleum dargestellten bei 103° siedenden Heptoylen. — Auch das Capryliden der Acetylenreihe wird durch 36 stündiges Erwärmen mit alkoholischem Kali vollständig umgewandelt. Der erhaltene Kohlenwasserstoff ist identisch mit dem vom Verfasser aus Caprylen erhaltenen (*diese Berichte* XXI, 185 Ref.). Doch regte die leicht sich vollziehende Umwandlung der wahren Acetylene die Frage an, ob das vom Caprylen sich ableitende Capryliden nicht doch ein wahres Acetylen sei und ob die beobachtete Verschiedenheit von dem Caprylen aus Caprylaldehyd nicht unter dem Einfluss der Reagentien erzeugt worden sei. Die deshalb angestellten Versuche ergaben zwar, dass diese Vermuthung möglicher Weise zutreffe, doch bedarf es noch weiterer Versuche, um Klarheit zu gewinnen. Schertel.

Einwirkung von Monochloracetonitril auf Benzol in Gegenwart von Chloraluminium, von P. Genvresse (*Bull. soc. chim.* XLIX, 579—581). Lässt man Monochloracetonitril in Gegenwart von Chloraluminium auf Benzol längere Zeit in der Wärme einwirken, so erhält man als Reactionsproducte Orthotoluylsäure, Benzoësäure und das Nitril der *o*-Toluylsäure. Da nach dem Verfasser die Gegenwart von Toluol in dem von ihm angewandten Benzol kaum angenommen werden kann, so bleibt die Bildung der Benzoësäure bei dieser Reaction unerklärt. Die Ausbeute an sämmtlichen Producten ist gering, weil, wie schon früher mitgetheilt, Acetonitril mit Chloraluminium eine moleculare Verbindung eingeht. Schertel.

Ein neues Verfahren zur Darstellung des Tetraphenyläthylens, von Pierre de Boissieu (*Bull. soc. chim.* XLIX, 681). Friedel und Balsohn haben beobachtet, dass die Bromderivate des Diphenyl-

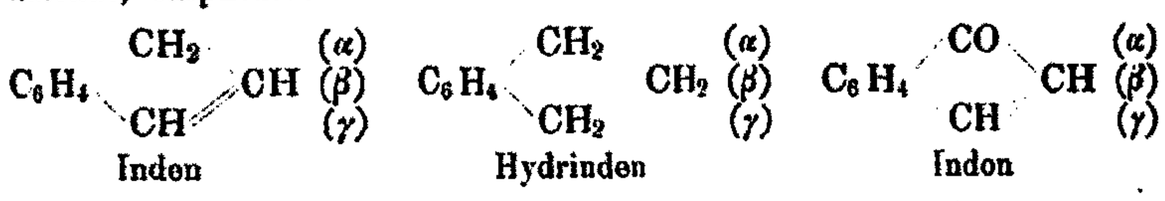
methans bei der Destillation theilweise Zersetzung erleiden (*Bull. soc. chim.* XXXIII, 337). Verfasser hat gefunden, dass bei der Destillation des Monobromdiphenylmethans Tetraphenyläthylen (Schmp. 220°) entstehe. Dasselbe bildet mit Jodwasserstoff erhitzt Tetraphenyläthan, welches durch Oxydation mittels Chromsäure Benzopinakon und darauf Benzophenon liefert. Mit Chlor und Brom bildet das Tetraphenyläthylen keine Additions- sondern nur Substitutionsproducte.

Schertel.

Ueber die Metapyrazolone, von Pinner und Lifschütz von Edouard Grimaux (*Bull. soc. chim.* XLIX, 739). Verfasser erklärt das von Pinner und Lifschütz (siehe *diese Berichte* XX, 2351) beschriebene Metapyrazolon für identisch mit Glycolylharnstoff (Hydantoin). Die Abkömmlinge desselben seien identisch mit den Ureïden der einatomigen und zweiatomigen Säuren.

Schertel.

Ueber Derivate des Indens und deren Bildungsweisen, von W. Roser (*Ann.* 247, 129—138). Verfasser giebt eine Uebersicht über die von ihm (vergl. die folgenden Referate und *diese Berichte* XX, 1574) und von anderen Autoren aufgefundenen Darstellungsweisen von Indenderivaten, wobei er folgende Nomenclatur, welche sich an die Vorschläge von W. Wislicenus (*diese Berichte* XXI, Ref. 642) anlehnt, empfiehlt:



Hydrinden ist also gleich dem Hydrindonaphten von v. Baeyer und Perkin (*diese Berichte* XVII, 122).

Gabriel.

Dibromindon und Derivate, von W. Roser und E. Haselhoff (*Ann.* 247, 138—151). Ein Theil der vorliegenden Untersuchung ist bereits von den Verfassern in *diesen Berichten* XX, 1273, 1576, mitgetheilt. Die dort beschriebenen Indenderivate sind zur weiteren Benutzung der neuen Nomenclatur (vergl. das vorangeh. Ref.) wie folgt zu nennen:

Dibromindon, $C_9H_4Br_2O$, Schmp. 123°,
Dibromindonoxim, $C_9H_5Br_2NO$, Schmp. 198°,
Tetrabromhydrindon, $C_9H_4Br_4O$, Schmp. 124°,
Tetrabromhydrindonoxim, $C_9H_5Br_4NO$, Schmp. 214°.

Nachzutragen ist folgendes:
Tribromindonoxim, $C_6H_3Br . C(NOH) . CBr : CBr$ wird in goldgelben Nadeln vom Schmp. 217—218° aus Brom und Dibromindonoxim erhalten. — Tribromvinylbenzoësäure, $CO_2H . C_6H_4 . C_2Br_3$, bildet sich, wenn man eine alkoholische Tetra-

bromhydrindonlösung in überschüssige Natronlauge einträgt; die Säure krystallisirt aus Alkohol in Rauten vom Schmp. 196—198°. — Dichlordibromhydrinden, $C_6H_4.CO.CBrCl.CBrCl$ wird aus Dibromindon und Chlor in Prismen gewonnen, welche je nach der Art des Erhitzens bei 114° oder 131° unter Zerfall schmelzen und durch Alkohol oder Schwefligsäure zur Dichlorindon $C_9H_4Cl_2O$ reducirt werden. Letzteres bildet gelbe, bei 90° schmelzende Nadeln von chinonartigem Geruch, ist mit Wasserdampf flüchtig und tauscht ähnlich dem Bromindon 1 Halogenatom — und zwar das in α-Stellung befindliche — leicht gegen andere Halogene oder einwerthige Aminradicale aus: so wird Chlorbromindon C_9H_4ClBrO (gelbe Nädelchen vom Schmp. 105°) resp. Bromjodindon (gelbrothe Prismen vom Schmp. 163°) aus Dichlorindon und Bromkalium resp. aus Dibromindon und Jodkalium bereitet, ferner Anilidobromindon $C_{15}H_{10}BrON$ (hellrothe Nadeln vom Schmp. 170°) resp. Piperidobromindon $C_{14}H_{14}BrNO$ (hellrothe bei 117° schmelzende Tafeln) resp. Bromoxyindon $C_9H_4OBr(OH)$ (schwachgelbliche Nädelchen vom Schmelzpunkt 119°) aus Dibromindon und Anilin resp. Piperidin resp. Natronlauge bereitet.

Chloroxyindon, $C_9H_4OCl(OH)$ (alkalilösliche, bei 114° schmelzende Blättchen) wird aus Dichlorindon erhalten und ist bereits von Zincke und Fröhlich auf anderem Wege gewonnen worden. Dibrom[Chlorbrom]diketohydrinden $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CBr_2[ClBr]$ wurden aus Brom resp. Chlor und Bromoxyindon (in Eisessig) dargestellt. Die nämlichen Körper sind bereits von Zincke und Gerland (*diese Berichte* XX, 3216) und Wislicenus (*diese Berichte* XXI, Ref. 642) erhalten worden. Natriummalonester (1 Mol.) und Dichlorindon (1 Mol.) reagiren in erwärmter alkoholischer Lösung unter Bildung von einer Verbindung $C_{25}H_{14}O_5$ ($= 2C_9H_4Cl_2O + CNa_2(CO_2C_2H_5)_2 - 2NaCl - 2HCl - H_2O$, welche aus Eisessig in orangegelben Nädelchen anschiesst und bei 194° schmilzt. Gabriel.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Diphenylbernsteinsäure: Diphensuccindon, von W. Roser (*Ann.* 247, 152—157; vergl. *diese Berichte* XX, 1575, Note 2). Verfasser zeigt, dass Reimer's Dibenzyldicarbonid (*diese Berichte* XIV, 1802), welches aus den Dibenzyldicarbonsäuren (Diphenylbernsteinsäuren) unter dem Einfluss der Schwefelsäure durch Wasseraustritt entsteht, seiner Bildung und seinem Verhalten nach zu den Indenderivaten gehört; er nennt es deshalb Diphensuccindon und formulirt seine Entstehung wie folgt:

$$\begin{array}{c} CO_2H.CH.C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5.CH.CO_2H \end{array} - 2H_2O = \begin{array}{c} CO.CH.C_6H_4 \\ | \quad | \quad | \\ C_6H_4.CH.CO \end{array}$$

Zur Darstellung des Diphensuccindons eignet sich die β- besser als die α-Diphenylbernsteinsäure; die β-Säure schmilzt übrigens nicht bei 229° sondern, wenn schnell erhitzt wird, bei 252°. Erwärmt man Diphensuccindon mit Natronlauge, so bleibt ein kleiner Theil als weisses Pulver (Isosuccindon $C_{16}H_{10}O_2$; fast nicht in Alkohol, besser in Chloroform löslich, bei ca. 280—290° schmelzend) zurück, während das Diphensuccindon aus der entstandenen Lösung durch Kohlensäure unverändert wieder niedergeschlagen wird. Letzteres wird 1. durch Hydroxylaminchlorhydrat in das Dioxim $C_{16}H_{10}(NOH)_2$ (aus Alkohol in Nadeln vom Schmelz- u. Zersetzungspunkt 254°), 2. durch Phenylhydrazin in das Dihydrazon $C_{16}H_{10}(C_6H_5N_2H)_2$ (gelbliche flache Nadeln, bei 260—270° unter Zerfall schmelzend) und 3. durch Jodwasserstoff und Phosphor bei 170—180° in Diphensuccinden $C_{16}H_{14}$ (weisse, bei 100° schmelzende Nädelchen, mit Wasserdampf flüchtig) übergeführt. Gabriel.

Ueber die Methylindencarbonsäure, von W. Roser (*Ann.* **247**, 157—166). Vorliegende Untersuchung ist theilweise bereits in (*diesen Berichten* XX, 1574) publicirt worden; die dort schon genannten Verbindungen sind im Folgenden unter Benutzung der neuen Nomenclatur (vergl. die 3. vorangehende Mittheilung) nur kurz erwähnt. γ-Methylinden-β-carbonsäure $C_{11}H_{10}O_2$; (krystallisirt mit 1 Mol. Essigsäure zusammen, schmilzt bei 200°, giebt einen Methylester vom Schmp. 78°). γ-Methylinden, $C_{10}H_{10}$, (Sdp. 205—206°; nach v. Pechmann 199—201°); γ-Methylindencarbonsäuredibromid, $C_{11}H_{10}Br_2O_2$, entsteht, wenn man die Säure über Brom stehen lässt; es schmilzt, aus Aether umkrystallisirt, bei 215° unter Zerfall, und bildet einen Methylester, $C_{10}H_9Br_2(CO_2CH_3)$, in Nadeln vom Schmp. 157°. α-Brom-α-methylindencarbonsäure, $C_{11}H_9BrO_2$, schmilzt bei 245°; ihr Methylester vom Schmp. 98—100° entsteht durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf die methylalkoholische Lösung der Säure: wendet man dagegen Chlorwasserstoff statt Bromwasserstoffs an, so resultirt merkwürdiger Weise Chlormethylindencarbonsäuremethylester, $C_{12}H_{11}ClO_2$ in weissen, bei 84° schmelzenden Nadeln. $\gamma(=\alpha)$ Methylhydrinden-β-carbonsäure $C_{11}H_{12}O_2$ bildet Nadeln vom Schmp. 80° (früher 76°), destillirt bei 300—310° und liefert die Salze $C_{11}H_{11}AgO_2$ (krystallinisches Pulver) und $C_{11}H_{11}baO_2 . 2H_2O$ (Nadeln aus Alkohol). Gabriel.

Untersuchungen über das Narcotin (II. Abhandlung), von W. Roser (*Ann.* **247**, 167—177). Unter der Voraussetzung, dass diejenige Atomgruppe, welche an der eigenthümlichen Zersetzung des Tarconinmethylhydroxydes in Methyltarconinsäure und Formaldehyd nach der Gleichung: $C_{11}H_9NO_3CH_3OH = C_{11}H_{11}NO_3 + CH_2O$ zunächst sich

betheiligt oder sie bedingt (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 633), schon in dem Molekül des Narcotins selber enthalten sei, hat Verfasser ein ähnliches Verhalten bei den Ammoniumbasen aus Narcotin gemuthmasst und auch wirklich nachgewiesen, wie folgende Versuche zeigen. — Narcotinmethylchlorid (lange weisse Nadeln), welches aus dem Jodid (einem dickflüssigen Oel) entsteht und ein Platinsalz $(C_{22}H_{23}NO_7 . CH_3Cl)_2PtCl_4$ (gelbe Nadeln) liefert, giebt mit Natronlauge eine sich zusammenballende, bei gelinder Wärme zu einem Oel schmelzende Fällung, welche wahrscheinlich das Narcotinmethylhydroxyd ist. Lässt man letzteres einige Zeit mit Wasser stehen oder kocht es mit Wasser, so verwandelt es sich in weisse Nädelchen von Pseudonarceïn $C_{23}H_{33}NO_{11}$ $(= C_{23}H_{27}NO_8 . 3H_2O)$, welches sich in heissem Wasser, Alkohol, Alkalien und Ammoniak, nicht in Aether löst, gegen 175° schmilzt, bei 100° 3 Mol. Wasser verliert, mit Jod resp. Chlorwasser und Ammoniak, resp. Schwefelsäure sich blau, resp. roth, resp. braungelb färbt, in essigsaurer Lösung inactiv ist und folgende Salze liefert: $(C_{23}H_{27}NO_8)_2H_2SO_4 . 2H_2O$ (centrische Nadelgruppen), $C_{23}H_{27}NO_8 . HCl . 3H_2O$ (Nadeln), $(C_{23}H_{27}NO_8 . HCl)_2PtCl_4$ (Prismen vom Schmp. 196—198°), sowie ein Gold- und Quecksilbersalz, welche bei 130° resp. 120—123° schmelzen. Auf analoge Weise wird aus dem Narcotinäthylhydroxyd, welches entgegen den Angaben von Beckett und Wright nicht unter Rückbildung von Narcotin zerfällt, Pseudohomonarceïn $C_{24}H_{29}NO_8 . 3H_2O$ gewonnen. Diese Base ist nicht in Aether, dagegen in Alkohol, Wasser und Alkalien löslich, bildet Nadeln, welche gegen 173° schmelzen und sich zersetzen, giebt bei 100° $3H_2O$ ab und liefert das Platinsalz $(C_{24}H_{29}NO_8)H_2PtCl_6 . 2H_2O$. — In seinen Eigenschaften und denjenigen seiner Derivate ist das Pseudonarceïn dem Narceïn, $C_{23}H_{29}NO_9 . 2H_2O$, überraschend ähnlich. Die Entstehung des Pseudonarceïns (tertiäre Base) aus dem Narcotinmethylhydroxyd (quartäre Base) wird auf eine Lösung des Pyridinringes (vergl. A. W. Hofmann und Ladenburg, *diese Berichte* XVI, 2059) zurückgeführt. Gabriel.

Beiträge zur Kenntniss der isomeren Naphtylphenylketone, von O. Kegel (*Ann.* 247, 178—189). Aus den von Grucarevic und Merz (*diese Berichte* VI, 1238) beschriebenen Naphtylphenylketonen hat Verfasser folgende Derivate dargestellt: I. Naphtylphenylketoxime, $C_{10}H_7 . C(NOH) . C_6H_5$, aus den beiden Ketonen und salzsaurem Hydroxylamin bei 100—110° bereitet, krystallisiren in Nadeln (vergl. dagegen Spiegler, *diese Berichte* XVII, 810) und zwar schmilzt die α-Verbindung bei 140—142°, die β-Verbindung bei 174—176°.

II. Benzoyl-α-Naphtochinone werden in geringer Ausbeute aus den beiden Ketonen und zwar am besten folgendermaassen dar-

gestellt. In eine fast siedende Lösung von 1 g Keton in 10 g Eisessig wird eine heisse Lösung von 3 g Chromsäure in möglichst wenig 30procentiger Essigsäure nach und nach eingegossen; nach beendeter Reaction verdünnt man mit ca. 20 Volumen Wasser, lässt 12 Stunden stehen und wäscht die während dieser Zeit abgeschiedene harzige oder pulvrige Abscheidung mit Aetheralkohol und Aether aus, wonach das Chinon als gelbes, krystallinisches Pulver verbleibt. Die so erhaltenen Chinone besitzen, wie man aus ihrem allgemeinen Verhalten schliessen kann, die unten angegebene Constitution.

1. α-Benzoylnaphtochinon, $\alpha\text{-}C_6H_5.CO.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CO:CH\\ |\\ CO:CH\end{matrix}\right.$ krystallisirt aus Alkohol in gelben, bei 152° schmelzenden Nadeln, löst sich auf in Benzol und Eisessig, wird durch Zinnchlorürlösung zu α-Benzoylnaphtohydrochinon, $C_{17}H_{12}O_3$ (benzollösliche, bei 190—191° schmelzende Blättchen) reducirt, durch Anilin (in Alkohol auf dem Wasserbade) in Anilido-α-benzoylnaphtochinon, $C_6H_5.CO.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CO.C.NHC_6H_5\\ \|\\ CO.CH\end{matrix}\right.$ (dunkelrothe Nadeln vom Schmp. 199—200°) und durch *p*-Toluidin in *p*-Toluido-α-benzoylnaphtochinon (Schmp. 196—197°) verwandelt. Kocht man die alkalische, etwas Alkohol enthaltende Lösung der Anilido- oder Toluidoverbindung so lange, bis die tiefviolette Färbung in hellroth übergegangen ist, so fällt auf Säurezusatz α-Benzoyloxynaphtochinon, $C_6H_5.CO.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CO.C(OH)\\ \|\\ CO.CH\end{matrix}\right.$ welches, durch Auflösen in Ammoniak und Wiederausfällen mit Säure gereinigt, gelbe, bei 220—222° schmelzende Nadeln darstellt. — 2. β-Benzoylnaphtochinon, $\beta.C_6H_5.CO.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CO.CH\\ \|\\ CO.CH\end{matrix}\right.$ krystallisirt aus Alkohol in harten, gelben Nadeln vom Schmp. 130—132°; sein Anilidoderivat $C_{17}H_9O_3(NHC_6H_5)$ tritt in dunkelrothen, bei 209—210° schmelzenden Blättchen auf. — Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure wurde aus dem α-Benzoylnaphtochinon ein Körper von der Zusammensetzung einer wasserhaltigen Benzoylphtalsäure, $C_{15}H_{10}O_5.H_2O$ (Schmelzpunkt 121—128°; vergl. dagegen Rospendowski, *diese Berichte* XIX, Ref. 304) und aus dem β-Benzoylnaphtochinon eine bei 164—165° schmelzende Säure erhalten, welche ein bei 150—151° schmelzendes, sublimirbares Anhydrid lieferte und möglicherweise eine mit der von Rospendowski beschriebenen Säure isomere Benzoylphtalsäure darstellt.

Gabriel.

Ueber die Constitution einiger sogenannten gemischten Azoverbindungen, von Francis R. Japp und Felix Klingemann (*Ann.* **247**, 190—225). Das wesentliche Ergebniss vorliegender Abhandlung, nach welcher die durch Einwirkung von Diazosalzen auf Acetessigester und seine Analoga oder auf deren Monalkylderivate entstehenden Körper nicht, wie bisher angenommen wurde, als gemischte Azoverbindungen sondern als Hydrazone aufzufassen sind, (also nicht den Complex $\vdots C.N:NC_6H_5$ sondern $:C:N.NHC_6H_5$ enthalten), ist bereits in (*diesen Berichten* XX, 2942, 3398, XXI, 549) mitgetheilt worden. Verfasser bezeichnen in dieser Abhandlung die Hydrazone der Ketone resp. Aldehyde als Ketohydrazone resp. Aldehydrazone. Unter Benutzung dieser Nomenclatur wird folgendes nachgetragen. (Die älteren Bezeichnungen sind in Cursivschrift beigefügt.)

I. Aus dem Brenztraubenaldehydrazon, $CH_3.CO.CH:N.NHC_6H_5$ (*Benzolazoaceton*) lässt sich bereiten: 1) durch Essigsäureanhydrid ein Acetylproduct, $C_{11}H_{12}N_2O_2$ (aus Petroläther in anscheinend quadratischen Tafeln vom Schmp. 93°); 2) durch Natriummethylat und Methyljodid ein Methylproduct, $C_{10}H_{12}N_2O$ (aus Holzgeist in flachen, bei 64° schmelzenden Nadeln, welche mit Phenylhydrazin unter Wasseraustritt die bei 151—152° schmelzende, in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung $C_{16}H_{18}N_4$ liefern); 3) durch Aethyliren der Aethylkörper, $C_{11}H_{14}N_2O$ (dünne Prismen vom Schmp. 55°); 4) durch Einwirkung von Chloressigester und Natriumalkoholat die Säure, $C_{11}H_{12}N_2O_3$ (vergl. *diese Berichte* XX, 3398).

II. Einwirkung von Phenylhydrazin auf einige die Phenylhydrazingruppe enthaltende ketonartige Körper. Durch Phenylhydrazin wird: 1) Phenylhydrazonglyoxylsäureester (*Benzolazoacetessigester*) in Eisessiglösung bei 120—130° in Knorr's (1) Phenyl (3) methylpyrazolon (4) azobenzol vom Schmp. 155° (*diese Berichte* XX, Ref. 261 und XXI, 1203) nach der Gleichung: $C_{12}H_{14}N_2O_3 + C_6H_8N_2 = C_2H_6O + H_2O + C_{16}H_{14}N_4O$, 2) Phenylhydrazonglyoxylsäure in alkoholischer Lösung in Osazonacetylglyoxalsäure, $CH_3.C(N_2HC_6H_5)C(N_2HC_6H_5)CO_2H$, vom Schmp. 209° (212° nach Knorr, loc. cit. 262), und 3) Brenztraubenaldehydrazon (in Alkohol) in das Osazon, $CH_3.C(N_2HC_6H_5)CH(N_2HC_6H_5)$ (vergl. *diese Berichte* XX, 3399) übergeführt.

III. Ueber die Hydrazone der α-Ketonsäuren (früher *Benzol-* resp. *Toluolazofettsäuren* genannt) vergl. *diese Berichte* XX, 2947. Die dort genannte (*Benzol-α-azobuttersäure*) Phenylhydrazonpropionylameisensäure, $C_2H_5.C.(CO_2H):N.NHC_6H_5$, vom Schmp. 152° müsste mit der von Wislicenus und Arnold (*diese Berichte* XX,

3395) aus Propionylameisensäure erhaltenen (Schmp. 144—145°) identisch sein.

IV. Einwirkung von Diazosalzen auf Ketonsäuren: Bildung von Monohydrazonen von α-Dicarbonylverbindungen (vergl. *diese Berichte* XXI, 549). Das Osazon des Propionylacetyls, $C_2H_5 . C(N_2HC_6H_5) . C(N_2HC_6H_5)CH_3$, aus Benzol in gelben Nadeln vom Schmp. 162° krystallisirend, wurde aus Phenylhydrazin und Propionylacetylhydrazin (loc. cit.) erhalten.

V. Die Bildung von Osazonen durch Erhitzen von Hydrazonen der Ketonsäuren und von Aldehydrazonen verläuft nach den Gleichungen: $2 CH_3 . C(CO_2H) : N_2HX = 2CO_2 + H_2 + [. C(CH_3)(: N_2HX)]_2$ resp. $2 CH_3 . CH : N_2HX = H_2 + [. C(CH_3)(: N_2HX]_2$. So wurden dargestellt Diacetylosazon (vergl. *diese Berichte* XXI, 550), und Diacetyl-*o*- resp. *p*-Tolylosazon vom Schmp. 198° resp. 229—230° als gelbes Krystallpulver, welche auch aus Diacetyl- und *o*- resp. *p*-Toluidin bereitet werden können.

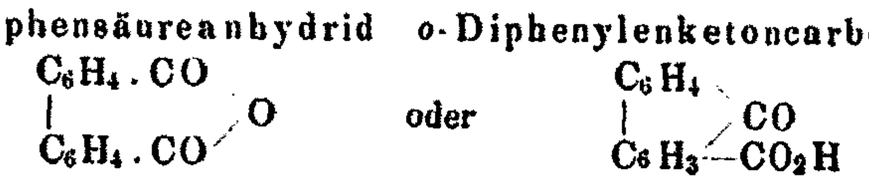
Gabriel.

Ueber den Wassergehalt einiger pyrotritarsaurer Salze, von Carl Böttinger (*Ann.* 237, 255—256). Seine früheren Angaben (*Ann.* 172, 242) berichtigend findet Verfasser pyrotritarsauren Baryt resp. Kalk nach der Formel: $C_7H_7baO_3 + 2aq$ resp. $C_7H_7caO_3 + 2aq$ zusammengesetzt.

Gabriel.

Ueber Diphensäureanhydrid und über *o*-Diphenylenketoncarbonsäure, von C. Graebe und Ch. Aubin (*Ann.* 247, 257—288). Wie die Verfasser in einer vorläufigen Notiz in *diesen Berichten* XX, 846 (vergl. auch S. 2331) mitgetheilt haben, kann man aus Diphensäure, $CO_2H . C_6H_4 . C_6H_4 . CO_2H$, durch wasserentziehende Mittel entweder

Diphensäureanhydrid *o*-Diphenylenketoncarbonsäure



darstellen, und zwar wird die Ueberführung in das Anhydrid durch Acetylchlorid in der Kälte oder durch Essigsäureanhydrid bei 100° oder durch siedendes Phosphortrichlorid oder durch phosphoroxychloridhaltiges Phosphorpentachlorid bei 120—130°, sowie durch siedendes Zinnchlorid und die Verwandlung in die Ketonsäure durch kalte, rauchende oder 100° warme, concentrirte Schwefelsäure oder durch Chlorzink (heiss), sowie durch siedendes Phosphoroxychlorid bewirkt. Verfasser haben Darstellung und Eigenschaften der beiden Körper ausführlich untersucht und folgende Derivate bereitet.

I. *Diphensäureanhydrid.* Diphensäuremonoäthyl- resp. -methyläther (Schmp. 88° resp. 110°) werden durch Kochen des Anhydrids mit Aethyl- resp. Methylalkohol erhalten und sind unzersetzt destillirbar. Diphensäurechlorid, $C_{14}H_8Cl_2$, mittelst Phosphorpentachlorids aus dem Anhydrid bei 180° bereitet, löst sich leicht in Benzol, Aether und Eisessig, schmilzt bei 93—94° und wird durch Zink und Salzsäure zu Phenanthrenhydrochinon reducirt, welches beim Kochen mit Wasser, schneller durch Bichromat und Schwefelsäure in Phenanthrenchinon übergeht. Diphenaminsäure, $CO_2H.C_{12}H_8.CONH_2$, farblose, alkohollösliche Tafeln vom Schmp. 193°, entsteht durch $^1/_3$—$^1/_2$stündiges Kochen des Anhydrides mit wässrigem Ammoniak und verwandelt sich in Diphenimid, $C_{12}H_8(C_2O_2)NH$, wenn man es erhitzt, bis kein Wasser mehr entweicht; das Imid krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 219—220°, löst sich leicht in Chloroform, Alkalien und wenig in Aether und zeigt die der Formel $C_{14}H_8NO_2$ entsprechende Dampfdichte. Aus der Lösung des Imids in concentrirtem, erwärmtem Ammoniak scheidet sich bald Diphenamid, $C_{12}H_8(CONH_2)_2$, (Täfelchen vom Schmp. 208—209°) aus. Durch Erhitzen des Diphensäureanhydrids mit Phenylhydrazin auf 100° erhält man Anilidodiphenaminsäure, $CO_2H.C_{12}H_8.CO.N_2HC_6H_5$, welche aus Alkohol in hellgelben Krystallen anschiesst, bei 174° (corr.) schmilzt, sich nicht in Wasser, wenig in Aether und Chloroform löst und von 200° an unter Wasserverlust in alkaliunlösliches Anilidodiphenimid, $C_{14}H_8O_2:N_2HC_6H_5$, vom Schmp. 150° übergeht.

II. *o-Diphenylenketoncarbonsäure* (vergl. *diese Berichte* XX, 845) liefert gelb gefärbte Salze ($C_{14}H_7O_3.NH_4 + H_2O$, $C_{14}H_7O_3Na + 6H_2O$, $C_{14}H_7O_3Ag$) und Ester (loc. cit.), und verwandelt sich: 1) durch Phosphorchlorid in das Chlorid, $C_{14}H_7O_2Cl$ (aus Ligroïn in gelben Krystallen vom Schmp. 128°); 2) durch 2 Mol. Phosphorpentachlorid bei 100°, später 150—160° in das Trichlorid, $CCl_2\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_3.COCl\end{matrix}\right.$, welches in farblosen, bei 95° schmelzenden Krystallen auftritt, sich in Benzol und Ligroïn löst, beim längeren Kochen mit Wasser wieder die ursprüngliche Säure liefert und nach dem Lösen in kaltem Alkohol farblose, bei 73° schmelzende Nadeln von $CCl_2\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_3.CO_2C_2H_5\end{matrix}\right.$ giebt; 3) durch Hydroxylamin in das Acetoxim, $C_{14}H_8O_2:NOH$, eine krystallinische, bei 263° schmelzende Substanz, welche sich nicht in Wasser, wenig in Aether, leicht in Alkohol und Eisessig löst und ein hellgelbes Silbersalz, $C_{14}H_8AgNO_3$, bildet; 4) mit Phenylhydrazin bei 150—160° in das Hydrazon, $C_{14}H_8O_2:N_2HC_6H_5$, alkohol- und ätherlösliche, gelbe Nadeln vom

Schmp. 205° und sauren Eigenschaften. — α-Fluorencarbonsäure, $CH_2\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_3.CO_2H\end{matrix}\right.$, wird aus dem oben genannten Trichlorid durch Zinkstaub und verdünnte Essigsäure erhalten, löst sich ziemlich in heissem Wasser, reichlich in Alkohol, Aether und Essigsäure, schmilzt bei 175° und löst sich in Schwefelsäure ohne Färbung.

Fluorenalkohol-*o*-carbonsäure, $CH.OH\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_3.CO_2H\end{matrix}\right.$ entsteht, wenn man 10 g Diphenylenketoncarbonsäure in 80 ccm Ammoniak (10procentig) löst, dann allmählich mit 20 g Zinkstaub versetzt, auf dem Wasserbad bis zur Entfärbung erwärmt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt. Die Säure löst sich ziemlich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, schmilzt bei 203° und giebt mit Schwefelsäure Grünfärbung. — Das sogenannte Phtaleïn der Diphensäure, $C_{26}H_{18}O_4$, welches aus Diphensäureanhydrid und Phenol durch Zinnchlorid erhalten wird (Graebe und Mensching, *diese Berichte* XIII, 1304) muss im Hinblick auf das oben erwähnte Verhalten der Diphensäure als Derivat der Diphenylenketoncarbonsäure und zwar am einfachsten als $(C_6H_4OH)_2:C\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_3.CO_2H\end{matrix}\right.$ aufgefasst werden; für diese Formel spricht auch die Beobachtung, dass man aus Diphenylenketon (5 g), Phenol (7.5 g) und Zinnchlorid (10 ccm) durch 6 stündiges Erhitzen auf 115—120° eine rothe Substanz $(C_6H_4OH)_2:C\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right.$ erhält, welche über 300° schmilzt und sich in Alkohol, Aether und Chloroform, sowie in fixen (nicht kohlensauren) Alkalien löst. Aus der Diphenylenketoncarbonsäure (15 g), Phenol (20 g) und Zinnchlorid (25 g) wurde durch 5stündige Digestion bei 115—120° das Phenolderivat, $C_{26}H_{18}O_4$, als hellgelbes, krystallinisches Pulver (20—22 g) erhalten, welches sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig löst, bei 165° schmilzt, ein rothbraunes Silbersalz, $C_{26}H_{17}AgO_4$ und eine Diacetylverbindung, $C_{26}H_{16}O_4(C_2H_3O)_2$ (bräunliche Krystalle) liefert. Das Resorcinderivat, $[C_6H_3(OH)_2]_2:C\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_3.CO_2H\end{matrix}\right.$, wird in analoger Weise als gelbbraunes Pulver erhalten, welches in fixem und kohlensaurem Alkali mit gelbrother Farbe und grüner Fluorescenz sich löst.

Gabriel.

Ueber Phtalimidin, von C. Graebe (*Ann.* 247, 288—301). Der wesentliche Inhalt vorliegender Abhandlung ist bereits vom Verfasser in *diesen Berichten* XVII, 2598, vergl. auch XVIII, 1408 mitgetheilt worden. Folgendes ist nachzutragen: Phtalimidin vereinigt sich in chloroformischer Lösung mit Brom zu einer Verbindung

$(C_8H_4NO.)_2Br_3$ vom Schmp. 150° (unter Zerfall), liefert bei der Zinkstaubdestillation Gabriel's Phenylisochinolin und giebt die Salze $C_8H_7ON.HCl$ (welches beim Eindampfen mit Wasser die Säure theilweise abgiebt), $C_8H_7NO.C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ (hellgelbe Tafeln vom Schmp. 140°), $(C_8H_7NO)_2HAuCl_4$ (dunkelgelbe Nadeln vom Schmp. 175—176°), C_8H_6ONAg (ammoniaklösliche, weisse Fällung). Acetylphtalimidin, $C_8H_6NO(C_2H_3O)$, krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in farblosen, bei 151° schmelzenden Nadeln. Nitrosophtalimidin (vergl. loc. cit.) zerfällt bei der Behandlung mit Alkalisulfhydrat in Stickstoff und Thiophtalid $C_6H_4\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}S$ oder $C_6H_4\begin{matrix}CS\\CH_2\end{matrix}O$, welches mit Wasserdampf sich stärker als Phtalid verflüchtigt, leicht von Alkohol und Aether, weniger von heissem Wasser gelöst wird, in Nadeln vom Schmp. 60° anschiesst und durch erwärmte Natronlauge allmählich in Lösung geht; letztere lässt auf Säurezusatz eine aus Wasser krystallisirende Säure vom Schmp. 127° ausfallen, welche bei 140—150° Wasser und Thiophtalid giebt, also offenbar geschwefelte Oxymethylbenzoësäure darstellt. Erwärmt man Phtalimidin mit 5 Th. Schwefelsäure und 2 Th. Salpetersäure 1—2 Stunden lang auf 30—40° und fällt dann mit Wasser, so erhält man Nitrophtalimidin, $C_6H_4C_2H(NO_2).O.NH$ (aus Alkohol in hellgelben Blättchen vom Schmp. 210°), neben etwas Dinitrophtalimidin vom Schmp. 195°. Die Lösung des Nitrophtalimidins in Natronlauge giebt 1. mit Chamäleon oxydirt Phtalsäure, 2. auf Säurezusatz eine Fällung von $C_8H_8O_4N_2$, welche in Nadeln krystallisirt und sich leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser löst (vergl. auch das folgende Referat). Gabriel.

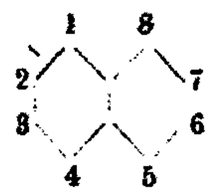
Ueber substituirte Phtalimidine, von C. Gräbe und Aimé Pictet (*Ann.* 247, 302—306). Die durch Reduction des Methylphtalimids mit Zinn und Salzsäure entstehende Base C_9H_9ON (siehe *diese Berichte* XVII, 1173) ist als Methylphtalimidin, $C_8H_6O.NCH_3$ aufzufassen; bezüglich der Eigenschaften und Salze vergl. loc. cit. — Auf analogem Wege wurden dargestellt: 1. aus Aethylphtalimid Aethylphtalimidin, $C_8H_6ON.C_2H_5$, als eine schwierig erstarrende, bei 45° schmelzende Base, deren Goldsalz $(C_{10}H_{10}ON)_2HAuCl_4$ goldgelbe, bei 145° schmelzende Säulen bildet; 2. aus Phtalanil (in alkoholischer Lösung) Phenylphtalimidin, $C_8H_6ON.C_6H_5$, vom Schmp. 160°, welches mit Hessert's Phtalidanil übereinstimmt und auch aus Phenylamidphtalid, $CO\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}\right\}CH.NHC_6H_5$ durch Zinn und Salzsäure erhalten werden kann. Gabriel.

Die Constitution der isomeren Naphtalinderivate; I. Die αα-disubstituirten Verbindungen, von Hugo Erdmann (*Ann.* **247**, 306—366). Verfasser hat die Constitution der disubstituirten Naphtaline auf folgendem Wege festzustellen unternommen. In den Naphylaminsulfosäuren wird einmal SO_3H, das anderemal NH_2 eliminirt; so gelangt man zu α- oder β-Naphtylamin resp. zu α- oder β-Naphtalinsulfosäure, und die 14 möglichen Naphtylaminsulfosäuren werden in 4 Gruppen zusammengefasst, nämlich 3 αα-, 3 ββ-, 4 αβ- und 4 βα-Säuren. Innerhalb dieser Gruppen dient Analyse und Synthese zur genaueren Ermittelung. Die Aminsulfosäuren werden in Dichlornaphtaline (vergl. *diese Berichte* XX, 3185) verwandelt und letztere oxydirt, wobei sich ergiebt, ob beide Substituenten an einem oder an verschiedenen Benzolringen stehen. Für die noch übrig bleibenden Isomerien muss directe Synthese aus Benzolderivaten die Constitution entscheiden (vergl. unten die II. Abhdlg. und *diese Berichte* XXI, 635). In der vorliegenden I. Untersuchung werden αα-Disubstitutionsproducte des Naphtalins[1]) behandelt.

αα-Nitronaphtalinsulfosäuren; von den 3 möglichen Isomeren ist nur die Säure 1.5[1]) genau bekannt, welche Laurent (Cleve) aus α-Nitronaphtalin erhielt; als leichter lösliches Nebenproduct tritt dabei die Säure 1.8 auf (cfr. *diese Berichte* XX, 3162).

αα-Naphtylaminsulfosäuren. 1) 1.4-Säure = Naphtionsäure (vergl. Witt, *diese Berichte* XIX, 55, 1719) entsteht aus Naphtylamin und engl. Schwefelsäure; 2) 1.5-Säure (Naphtalidinsulfosäure) aus Naphtylamin und rauchender Schwefelsäure (vergl. *diese Berichte* XX, 3185) resp. aus der entsprechenden Nitroverbindung durch Reduction etc.; 3) 1.8-Säure wird nach Schöllkopf [D. R.-P. 40571 (1885)] aus α-Naphtalinsulfosäure erhalten und durch ihr schwer lösliches Natriumsalz von der gleichzeitig entstandenen 1.5-Säure getrennt; sie bildet luft- und lichtbeständige, farblose Nadeln, löst sich in 238 (4800) Theilen Wasser von 100° (21°), wird in wässriger Lösung durch Eisen- sowie Goldchlorid violett gefärbt und liefert ein in Blättern krystallisirendes Kalium- und Natriumsalz, von denen sich in 1 L Wasser lösen: Natriumsalz 26.7 (11.3) g bei 100° (24°), Kaliumsalz 149 (35.6) g bei 100° (19°). Verhalten der αα-Naphtylaminsulfosäuren gegen Benzaldehyd. Die 1.4-Säure

[1]) Zur Nomenclatur wird das Schema



benutzt, nach welchem also die 3 αα-Derivate mit 1.4, 1.5 und 1.8 zu bezeichnen sind.

(Natronsalz) vereinigt sich mit Benzaldehyd unter Wasseraustritt zu goldgelben Blättern von 1.4-benzalnaphtylaminsulfosaurem Natrium, $C_{17}H_{12}NSO_3Na + 1aq$; auf analogem Wege entsteht das 1.5-benzalnaphtylaminsulfosaure Natrium, $C_{17}H_{12}NSO_3Na + 2aq$, in perlmutterglänzenden Blättern; aus beiden Salzen wird durch kochendes Wasser Benzaldehyd wieder abgespalten. Die Alkalisalze der 1.8-Säure gehen dagegen keine Verbindung mit Benzaldehyd ein. — Die Ueberführung der $\alpha\alpha$-Naphtylaminsulfosäuren in α-Naphtylamin gelingt glatt und leicht durch mässig verdünnte Schwefelsäure bei 180°.

$\alpha\alpha$-Diazonaphtalinsulfosäuren werden auf üblichem Wege glatt erhalten, wenn die Flüssigkeit kühl und stark sauer, die Salpetrigsäure stets im Ueberschusse und die Amidosäure fein vertheilt ist. Die 1.4-Diazosulfosäure (Cleve) ist ein schön gelbes, undeutlich krystallinisches, die 1.5-Diazosulfosäure ein hellgrau-gelbliches Pulver. Die 1.8-Diazosulfosäure krystallisirt in gelben, etwas grünlichen Prismen, welche im Gegensatz zu den beiden erstgenannten Isomeren beim Erhitzen nicht verpuffen sondern dabei allmählich (bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam) unter Stickstoffverlust in Naphtsulton, $C_{10}H_6\begin{cases}SO_2\\ |\\ O\end{cases}$, übergehen. (Vergl. weiter unten.)

$\alpha\alpha$-Naphtylhydrazinsäuren werden aus den genannten Diazoverbindungen durch Behandlung mit Zinnchlorür in saurer Lösung erhalten und zwar bildet die 1.4-Säure weisse Nadelbüschel und liefert das Salz $C_{10}H_6(N_2H_3)SO_3Na + 4aq$ (Blättchen); die 1.5-Säure tritt in Blättchen respective Nadelbüscheln auf und giebt das Salz $C_{10}H_6(N_2H_3)SO_3Na + 3\frac{1}{2}aq$ (Nadeln); die 1.8-Säure bildet mikroskopische Blättchen und liefert ein Kaliumsalz (Nadeln) und ein äusserst schwerlösliches Natriumsalz (gelbe Täfelchen), welche beide wasserfrei krystallisiren. Die 3 $\alpha\alpha$-Naphtylhydrazinsulfosäuren lassen sich durch Behandlung mit einer sauren Lösung von Kupferchlorid in α-Naphtalinsulfosäure überführen gemäss der Gleichung: $C_{10}H_6(SO_3H)N_2H_3 + 2CuCl_2 = C_{10}H_7SO_3H + Cu_2Cl_2 + 2HCl + N$ (vergl. Bender und Schultz, *diese Berichte* XIX, 3236).

$\alpha\alpha$-Naphtolsulfosäuren. 1) Die 1.4-Säure (Neville, Winther) durchsichtige, wasserlösliche Tafeln, welche von 120° an zu sintern beginnen und bei 170° unter Gasentwicklung schmelzen und 2) die 1.5-Säure (Cleve) eine krystallinische, bei 110—120° schmelzende Masse, entstehen beim Zersetzen der 1.4- resp. 1.5-Diazosulfosäure mit Wasser. Dagegen bildet sich auf analogem Wege aus der 1.8-Diazosulfosäure nicht 3) die 1.8-Naphtolsulfosäure, sondern deren laktonartiges Anhydrid (vergl. Schultz, *diese Be-*

richte XX, 3162), welches Verfasser Naphtsulton nennt. Letzteres verwandelt sich durch Digestion mit wässrig-alkoholischem Ammoniak bei 130° in das Ammoniumsalz der 1.8-Naphtolsulfonsäure, $C_{10}H_6(OH)SO_3NH_4$ (Blättchen leicht in Wasser löslich), woraus das Bleisalz, $C_{10}H_6SO_4Pb + 3aq$, (Pulver) gewonnen wird. Das Bleisalz liefert, wenn man es in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die Lösung eindampft und über Schwefelsäure verdunsten lässt, die freie 1.8-Naphtolsulfosäure, $C_{10}H_8SO_4 + 1aq$, als strahlig krystallinische Masse: sie färbt sich mit Eisenchlorid dunkelgrün, dann gelb und roth, schmilzt bei 106—107° und giebt bei 180° unter explosionsartigem Aufkochen ihr Krystallwasser ab. Das Kaliumsalz, $C_{10}H_7SO_4K$, (Blättchen) wird aus Naphtsulton durch Erhitzen mit Aetzkali, das basische Natriumsalz, $C_{10}H_6SO_4Na_2 + 1\frac{1}{2}aq$, (Nädelchen) aus dem Ammoniumsalz durch Kochen mit Natronlauge bereitet.

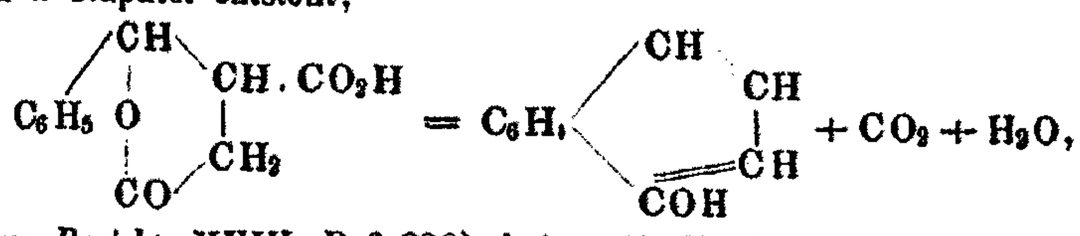
αα-Dichlornaphtaline. Aus der 1.4- resp. 1.5-Diazosulfosäure kann mittels Phosphorpentachlorids (*diese Berichte* XX, 3185, XXI, 637) direct das 1.4- resp. 1.5-Dichlornaphtalin vom Schmp. 67—68° resp. 107° erhalten werden. Das 1.8-Dichlornaphtalin vom Schmp. 84° (Atterberg) ist dagegen nicht auf analoge Weise darstellbar.

αα-Dioxynaphtaline. 1) 1.4-Dioxynaphtalin = *α*-Naphtohydrochinon vom Schmp. 176°. 2) 1.5-Dioxynaphtalin z. B. aus 1.5-Naphtolsulfosäure (vergl. Bernthsen und Semper, *diese Berichte* XX, 938). 3) 1.8-Dioxynaphtalin wird durch Kalischmelze aus Naphtsulton erhalten, krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln und Blättchen, scheint Neigung zur Bildung eines Hydrates zu besitzen, schmilzt bei 137—138°, löst sich leicht in Aether, Benzol und Toluol und liefert mit Acetylchlorid ein Diacetat, $C_{14}H_{12}O_4$, in silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 147—148°.

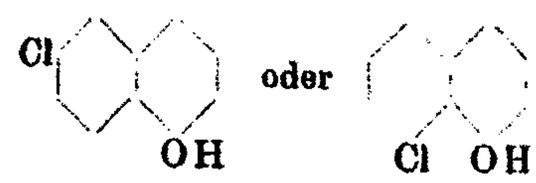
αα-Dinitro- und -Diamidonaphtaline. 1.4-Dinitronaphtalin ist nicht, dagegen 1.4-Nitronaphtylamin bekannt (*diese Berichte* XIX, 796). 1.5- resp. 1.8-Dinitronaphtalin schmelzen bei 218° resp. 170°. 1.5-Diamidonaphtalin kann aus der 1.5-Dinitroverbindung durch Reduction (Aguiar) oder aus 1.5-Dioxynaphtalin und Ammoniak (Lange, *Chem. Ztg.* 1888, 856) erhalten werden und lässt sich nach Sandmeyer's Methode in 1.5-Dichlornaphtalin überführen. 1.4-Diamidonaphtalin vom Schmp. 120° entsteht aus 1.4-Nitronaphtylamin. 1.8-Diamidonaphtalin, Schmp. 67°, wird aus der Dinitroverbindung durch Reduction (Aguiar) oder aus 1.8-Dioxynaphtalin und Ammoniak gewonnen und kann nach Sandmeyer's Methode in 1.8-Dichlornaphtalin verwandelt werden. (Vergl. die folg. Abhdlg.)

Gabriel.

II. Disubstituirte Naphtaline aus den isomeren Chlorphenylparaconsäuren, von Hugo Erdmann und Richard Kirchhoff (*Ann.* 247, 366—380). Wie aus Phenylparaconsäure durch Destillation α-Naphtol entsteht,



(*diese Berichte* XVIII, Ref. 228), haben die Verfasser aus drei Chlorphenylparaconsäuren (gewonnen aus den 3 Chlorbenzaldehyden und Bernsteinsäure) beim Destilliren drei Chlor-α-naphtole dargestellt und aus letzteren durch Phosphorpentachlorid drei Dichlornaphtaline erhalten. Die Constitution der so erhaltenen Körper folgt aus ihrer Bildungsweise; nur die *m*-Chlorphenylparaconsäure könnte zwei Chlornaphtole, nämlich



d. i. 3.8- oder 1.8-Chlornaphtol [1]) liefern, indessen entsteht nur ein Chlornaphtol und zwar das erstere, da das dazugehörige Dichlornaphtalin bei 48° schmilzt, also vom 1.8-Dichlorproduct verschieden ist und überdies aus β-Naphtalinsulfosäure erhalten werden kann.

Darstellung der Chlorbenzaldehyde. Die *o*- und *p*-Verbindung (Sdp. 213—214°) wurden aus *o*- und *p*-Toluidin bereitet, indem man die Basen nach Sandmeyer zunächst in die Chlortoluole, dann in die Chlorbenzalchloride überführte und letztere mit Oxalsäure (vergl. Anschütz, *diese Berichte* XVII, Ref. 567) behandelte. Der *m*-Chlorbenzaldehyd (Sdp. 210—211°) wurde aus Amidobenzaldehyd dargestellt.

Die Chlorphenylparaconsäuren bildeten sich aus äquimolecularen Mengen Chlorbenzaldehyd, Bernsteinsäureanhydrid und Kaliumacetat, indem man die Reaction bei 140° einleitete und dann die Mischung 6 Stunden lang bei 120° erhielt. Die Säuren wurden nach Maassgabe von Jayne (*diese Berichte* XVI, 406) und Erdmann (*diese Berichte* XVIII, 2742) gereinigt: die *o*-Säure $C_{11}H_9ClO_4 + 1^1/_2$ aq krystallisirt in Nadelbüscheln vom Schmp. 146—147°, die *p*-Säure $C_{11}H_9ClO_4 + {}^1/_2$ aq in weissen, bei 119—120° schmelzenden Krystallen, die *m*-Säure in wasserhellen Prismen vom Schmp. 160—161°.

Chlornaphtole. 4-Chlor-8-naphtol, durch Destillation der vorangehenden *o*-Säure gewonnen, krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff

[1]) Bezgl. der Stellungsbezeichnung vergl. die Note zum vorangehend. Referat.

in gelblichen Blättchen vom Schmelzpunkt 131.5°, bildet ein Acetat $C_{10}H_6ClO . C_2H_3O$ (aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 53°) und ein Pikrat vom Schmp. 160° (Nädelchen). 2-Chlor-8-naphtol wird aus der *p*-Chlorphenylparaconsäure bereitet, krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in schwach bräunlichen Nädelchen vom Schmp. 123°, bildet ein Pikrat in orangerothen, bei 139° schmelzenden Nadeln und liefert mit Chlorcalciumammoniak auf 260° erhitzt, 2-Chlor-8-naphtylamin, dessen Chlorhydrat (Blättchen) bei 235—238° schmilzt. 3-Chlor-8-naphtol, aus der *m*-Säure, schiesst aus Schwefelkohlenstoff in Prismen vom Schmp. 94° an und liefert ein Acetat (Tafeln, Schmp. 47°) und ein Pikrat (Nadeln, Schmp. 165°). Dichlornaphtaline werden durch Destillation mit Phosphorpentachlorid aus den drei genannten Chlornaphtolen erhalten und zwar 4.8 = 1.5-Dichlornaphtalin (Schmp. 107°) aus 4.8-Chlornaphtol, 2.8-Dichlornaphtalin (Schmp. 61°) aus 2.8-Chlornaphtol und 3.8-Dichlornaphtalin (Schmp. 48°) aus 3.8-Chlornaphtol. Gabriel.

Ueber die Zusammensetzung des krystallisirten Strophantins aus Strophantus Kombé, von Arnaud (*Compt. rend.* **107**, 179—182). Aehnlich dem Ouabaïn $C_{30}H_{46}O_{12}$ (siehe *diese Berichte* XXI, Ref. 359)[1]) ist das Strophantin $C_{31}H_{48}O_{12}$ aus einer Apocyneae, ist es ein starkes Herzgift, zerfällt es durch warme verdünnte Säuren in einen Körper, welcher Fehling'sche Lösung reducirt und ist es stickstofffrei und zwar nach der Formel $C_{31}H_{48}O_{12}$ zusammengesetzt. Aus 1 kg des betreffenden Samens wurde durch Extraction mit salzsäurefreiem Alkohol (vergl. dagegen Hardy und Gallois (*Compt. rend.* 84, 261) 4.5 g Strophantin erhalten. Es krystallisirt in centrisch gruppirten Blättchen, bildet ein Hydrat, verbrennt ohne Rückstand an der Luft, erweicht bei ca. 165° unter Bräunung und zeigt die Drehung $[\alpha]_D = +30°$ in 2.3 pCt. Lösung. Es löst sich in 43 Th. Wasser von 18°, ziemlich leicht in Alkohol, nicht in Aether. Benzol und Schwefelkohlenstoff und wird von Tannin gefällt. Gabriel.

Einfluss der Temperatur während der Gährung auf die Bildung der höheren Alkohole, von L. Lindet (*Compt. rend.* **107**, 182—183). In Uebereinstimmung mit älteren Angaben von H. Schwarz und von Le Bel constatirt Verfasser, dass die Menge der höheren Alkohole abnimmt, wenn man die Gährung bei niederen Temperaturen verlaufen lässt. Diese Abnahme tritt allerdings nur innerhalb enger Grenzen auf. Es betrugen die höheren Alkohole bei einer Gährungstemperatur von

32—35°	25—27°	19—21°	8—10°
0.58	0.59	0.54	0.52 pCt. des Rohalkohols.

Gabriel

[1]) Loc. cit. lies Ouabaïn statt Oubaïn.

Ueber Anagyrin, von E. Hardy und N. Gallois (*Compt. rend.* 107, 247—250). Verfasser constatiren im Hinblick auf die Mittheilung Reale's (*diese Berichte* XXI, Ref. 137), dass sie bereits im Jahre 1885 in den *Compt. rend. soc. biol.* pag. 391 über Anagyrin publicirt haben. Ihre Resultate weichen übrigens von denjenigen Reale's ab. Zur Isolirung der giftigen Base werden die zerstossenen Samen von Anagyris foetida mit kaltem Wasser macerirt, darnach fällt man mit basischem Bleiacetat, zerlegt mit Schwefelwasserstoff, engt die Lösung ein, fällt mit Sublimat und zerlegt die abfiltrirte Fällung mit Schwefelwasserstoff. Die eingeengte Lösung wird mit Pottasche abgesättigt, dann mit Chloroform extrahirt, und letzteres mit Salzsäure ausgeschüttelt. Die aus dem krystallisirten Chlorhydrat $C_{14}H_{18}N_2O_2 . HCl . 4 H_2O$ (farblose, rechtwinklige Blättchen, $[\alpha]_D = -114^0$) gewonnene Base ist amorph, gelblich, in Alkohol, Wasser und Aether löslich und geht an der Luft in eine zähe Masse über. $C_{14}H_{18}N_2O_2 . HAuCl_4$ ist eine gelbe, anfangs amorphe, bald krystallinisch werdende Fällung. $(C_{14}H_{18}N_2O_2)_2 H_2PtCl_6$ tritt in Nadelbüscheln auf.

Gabriel.

Einwirkung des Anilins auf Epichlorhydrin, von Ad. Fauconnier (*Compt. rend.* 107, 250—252. Vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 646). Die aus den genannten Componenten erhältliche Base $C_{15}H_{18}N_2O$ krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 53—54° und färbt sich am Licht violett. Ihr Oxalat $C_{15}H_{18}N_2O . C_2H_2O_4 . 1^1/_2$ aq schiesst aus Alkohol in verfilzten Nadeln vom Schmp. 149—150° an; $(C_{15}H_{18}N_2O)_2 H_2PtCl_6 + 4$ aq tritt in gelben Blättchen auf. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht $C_{15}H_{17}N_2O . C_2H_3O + 1$ aq in hexagonalen Blättchen vom Schmp. 99—100°. Das Nitrosoderivat $C_{15}H_{16}(NO)_2N_2O$ krystallisirt aus Alkohol in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 108—109°. Verfasser nennt die Base Oxypropylendiphenyldiamin $C_3H_5(OH)(NHC_6H_5)_2$.

Gabriel.

Untersuchungen über die Constitution des Spongins, von Pierre Zalocostas (*Compt. rend.* 107, 252—254). Spongin, die stickstoffhaltige Substanz der Schwämme, wurde nach der Schützenberger'schen Methode zur Spaltung von Eiweissstoffen (*diese Berichte* XIX, Ref. 697) mit Barythydrat zerlegt; dabei resultirten: Stickstoff (als Ammoniak) 4.21, Kohlensäure 3.90, Oxalsäure 5.54, Essigsäure 3.64 und fester Rückstand 96 pCt. Angesichts der

Analysen

	des festen Rückstandes	und des Spongins
C	43.10	48.70 pCt.
H	7.30	6.35 »
N	12.03	16.40 »

kann man also den Zerfall des Spongins durch die Gleichung $C_{40}H_{64}N_{12}O_{17}$ (Spongin) $+ 12 H_2O = 3 NH_3 + CO_2 + ^1/_2 C_2H_2O_4 + ^1/_2 C_2H_4O_2$

+ $C_{37}H_{76}N_9O_{24}$ (fester Rückstand) wiedergeben. Hiernach sind also der Schützenberger'schen Regel entsprechend soviel Moleküle Wasser aufgenommen worden, wie Atome Stickstoff im Spongin enthalten waren; das Atomverhältniss zwischen C und H im Rückstand ist wie 1 : 2 und dasjenige zwischen N und O wie 1 : 2.66, während letzteres bei Eiweisskörpern und bei leimbildenden Stoffen sich auf nahezu 1 : 2 stellt. — Der feste Rückstand enthält: Leucin, Butalanin $C_5H_{11}NO_2$, etwas Tyrosin, Glycalanin ($C_5H_{12}N_2O_4$) und eine Hydroproteïnsäure oder Leuceïnhydrat $C_9H_{18}N_2O_5$. Gabriel.

Flüchtige Basen aus Leberthran: Butyl-, Amyl-, Hexylamin-, Dihydrolutidin, von Arm. Gautier und L. Mourgues (*Compt. rend.* 107, 252—257). Verfasser beschreiben die Eigenschaften der aus Leberthran (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 645) isolirten Basen. Das Butylamin siedet bei 86° (760 mm), das *i*-Amylamin bei 97—98°, das Hexylamin bei 101°. Das Dihydrolutidin, $C_7H_{11}N$, ist eine farblose, stark alkalische Flüssigkeit, zieht Kohlensäure an, siedet bei 199° (760 mm), bildet krystallisirte Salze und Jodalkylate und reducirt (als Nitrat) Silbernitrat; die Base ist mässig giftig und giebt bei der Oxydation eine Säure $C_5H_3(CH_3)NCO_2H$, ist also ein Dihydrodimethylpyridin. Gabriel.

Darstellung und Eigenschaften des Fluoräthyls, von H. Moissan (*Compt. rend.* 107, 260—263). Fluoräthyl, welches nach Reinsch als fester Körper beschrieben wird, ist, wie Verfasser in Uebereinstimmung mit Fremy findet, vielmehr ein Gas. Man stellt es zweckmässig dar, indem man Jodäthyl auf Fluorsilber tröpfeln lässt und das sich entwickelnde Gas vom Jodäthyldampf befreit, indem man es durch ein auf —20° erhaltenes Kühlrohr und über +40° warmes Fluorsilber leitet. Das Fluoräthyl ist farblos und von ätherischem Geruche, verflüssigt sich unter 1 resp. 8 Atm. bei —48° resp. bei 18° zu einem Fluidum, welches Glas nicht angreift und bei plötzlichem Drucknachlass sich vorübergehend in eine schneeige Masse verwandelt. Es hat die Dichte 1.70 (statt 1.684), und löst sich in vielen Flüssigkeiten: so werden z. B. von 100 cc Wasser (14°) resp. Jodäthyl 198 resp. 1480 ccm Gas verschluckt; durch Erwärmen kann man das Gas leicht wieder austreiben. Das Fluoräthyl verbrennt mit blauer Flamme, mit wenig Sauerstoff vermischt unter geringer Kohlenabscheidung und mit viel Sauerstoff unter Detonation. Mit Kalilauge giebt es bei 100° Fluoralkali, Alkohol und besonders Aether. Durch Chlor wird es in der Dunkelheit nicht angegriffen, sondern umgekehrt wird Chlor aus Chloräthyl durch Fluor in Freiheit gesetzt. Gabriel.

Saures Dimethylanilin- und Diphenylaminsulfat. Ueber eine allgemeine Reaction der sauren Sulfate gewisser aromatischer Basen, von Léo Vignon (*Compt. rend.* 107, 263—266). $C_6H_5N(CH_3)_2H_2SO_4$ bildet wasserlösliche, bei 80° schmelzende Kry-

stalle, löst sich nicht in Aether und Benzol und geht durch 2stündiges Erhitzen auf 180—190° in Dimethylanilinsulfosäure über ($C_6H_4N(CH_3)_2 . SO_3ba + 1^1/_2$ und $+ 2^1/_2 H_2O$). $(C_6H_5)_2NH . H_2SO_4$ schmilzt bei 123—125°, verhält sich dem vorigen Sulfat ähnlich und liefert bei 180—190° gleichfalls eine Sulfosäure, nämlich Diphenylaminsulfosäure. Die Bildungswärmen dieser Sulfate und des Anilinsulfates betragen

C_6H_7N	(nicht gelöst)	$+ H_2SO_4$	(verdünnt)	16.6 cal.	für die
$C_6H_5N(CH_3)_2$	» »	»	»	8.4 »	festen
$(C_6H_5)_2N$	» »	»	»	4.5 »	Salze.

Auch das saure Anilinsulfat verwandelt sich beim Erhitzen in die Sulfosäure. Diese Umwandlung scheint also den sauren Sulfaten eigenthümlich zu sein. Gabriel.

Ueber ein Dibenzoylderivat des Mannits, von J. Meunier (*Compt. rend.* 107, 326—348). Wenn man eine alkoholische, mit Salzsäure gesättigte Mannitlösung (s. *diese Berichte* XXI, Ref. 532 und 644) mit Benzoylchlorid versetzt, das entstandene Product mit Alkalilauge wäscht und den Benzoylester verjagt, so bleibt eine in Prismen krystallisirende, bei 132° schmelzende Verbindung zurück, welche sich in heissem Alkohol etc. löst. Verfasser ertheilt ihr auf Grund seiner Analysen nicht die Formel $C_6H_8O_4(C_7H_5O)_2 = C_{20}H_{18}O_6$, sondern $C_{20}H_{22}O_6$. Die Substanz wird in der Kälte weder von concentrirter Schwefelsäure noch von Kalilauge angegriffen. Gabriel.

Ueber Lävulose, von E. Jungfleisch und L. Grimbert (*Compt. rend.* 107, 390—393). Nach den Untersuchungen der Verfasser ist das Drehungsvermögen der reinen Lävulose (Jungfleisch und Lefranc, *diese Berichte* XIV, 2418) von der seit Herstellung der Lösung verflossenen Zeit, ferner von Temperatur und Concentration der Lösung abhängig. Stellt man z. B. mit 9.75 g Lävulose bei 7° eine wässrige Lösung von 100 cc her, so zeigt sie zunächst $[\alpha]_D = -97^0 33$. Dieser Werth nimmt aber stetig ab und erreicht nach $1^3/_4$ Stunden die constante Grösse —94.77. Der constante Werth tritt erheblich schneller durch Temperatursteigerung ein. Das Drehungsvermögen sinkt mit steigender Temperatur, steigt mit der Concentration und lässt sich durch die Formel $[\alpha]_D = -101^0 38 - 0.56\,t + 0.108\,(p - 10)$ ausdrücken, in welcher t die Temperatur und p die Menge Lävulose in 100 cc Lösung bedeutet; die Gleichung gilt für die Temperaturen von 0—40° und für Concentrationen unter 40 pCt. — (Vergl. Herzfeld und Winter, *diese Berichte* XXI, Ref. 429, 430 und Hönig und Jesser *ebend.* 663.) Gabriel.

Physiologische Chemie.

Vergleichung des Ouabaïns mit dem Strophantin hinsichtlich der Giftigkeit, von E. Gley (*Compt. rend.* 107, 348—351). Ouabaïn ist bei Kaninchen fast doppelt, bei Hunden dreimal, bei Meerschweinchen viermal so giftig als Strophantin. Ueberdies wirkt Strophantin stets weniger schnell. Lediglich nach der Schnelligkeit seiner Wirkung auf das Herz beurtheilt, ist Ouabaïn bei Fröschen doppelt so giftig als Strophantin. (Vergl. die Arbeit über letztere Base in diesem Hefte.)

Gabriel.

Chemische Thätigkeit einiger Mikroorganismen, von R. Warrington (*Chem. Soc.* 1888 [1], 727—755). Verfasser untersuchte einige zwanzig Mikroorganismen, darunter die bekanntesten pathogenen, auf ihre Fähigkeit 1) Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak umzuwandeln; 2) Milch zu zersetzen; 3) Salpetersäure zu reduciren und 4) Salpetersäure aus Ammoniak zu bilden. Die Spaltung des Harnstoffs wurde mit Sicherheit nur bei Micrococcus ureae und Bacillus fluorescens beobachtet. Die Einwirkung auf Milch bestand bei dreien, Staphylococcus candidus, B. intestini und Bacillus von Diarrhöe der Kinder in blosser Milchsäurebildung, bei den übrigen fanden weitere Zersetzungen statt. Die Fähigkeit, Salpetersäure zu salpetriger Säure zu reduciren besass die grössere Anzahl; eine Reduction bis zu Stickstoff oder Stickoxyd wurde (mit der möglichen Ausnahme von B. fluor. non-liq.) nicht beobachtet. Ein Salpeter bildender Mikroorganismus, dessen Vorhandensein im Erdboden nachgewiesen erscheint (*diese Berichte* XVIII, Ref. 163), war unter den hier untersuchten nicht aufzufinden und die Beobachtungen, welche in Reinculturen Salpeterbildung verzeichnen (vergl. Heräus, *Zeitschr. f. Hygiene* 1886, 193) sind nach Ansicht des Verfassers auf Versuchsfehler zurückzuführen.

Schotten.

Ueber die Gerinnung des Blutes, von W. D. Halliburton (*Proc. Royal. Soc.* 1888, 255—268). Die Auffassung dieses Vorgangs seitens des Verfassers steht im Widerspruch zu derjenigen von Wooldridge (*Centralblatt f. Physiologie* 1887, S. 20 u. 1888, S. 276), bestätigt und erweitert dagegen diejenige von Hammarsten (Hoppe-Seyler, *Physiol. Chemie* S. 413 ff.). Danach kommt die Blutgerinnung dadurch zu Stande, dass durch den Zerfall von farblosen Blutkörperchen sog. Zellglobulin in Freiheit gesetzt wird, welches wie ein Ferment wirkt, um das im Plasma gelöste Fibrinogen in Fibrin überzuführen. Als Bestandtheil tritt es dabei nicht in das Fibrin ein. Das Zellglobulin, welches die Eigenschaften des bisher mit Fibrinferment be-

zeichneten Körpers besitzt, erhält man zusammen mit sogenanntem Plasmaglobulin bei der Darstellung von Serumglobulin aus Blutserum; dieses Serumglobulin hat daher ausgesprochene fibrinoplastische Eigenschaft. Diese Eigenschaft fehlt aber dem aus der (von Blutkörperchen freien) Hydroceleflüssigkeit dargestellten Globulin. Letzteres würde also besser nicht als Serumglobulin, sondern als Plasmaglobulin zu bezeichnen sein. Schotten.

Ueber den Einfluss der Antipyretica auf den Glycogengehalt der Muskeln, von R. Lépine und Porteret (*Compt. rend.* 107, 416—418). Nach Injection von Antipyrin resp. Acetanilid erhöhte sich der Glycogengehalt der Muskeln (bei Meerschweinchen) um 28—20 pCt. des ursprünglichen Betrages. Gabriel.

Beobachtungen über die Wirkung der Mikroorganismen auf Farbstoffe, von J. Raulin (*Compt. rend.* 107, 445—447). Färbt man eine in alkoholischer Gährung befindliche Würze mit Fuchsin, Nicholsonblau, Violet impérial, Saffranin, Orange 2 (Poirrier), so nimmt die Bierhefe einen Theil des Farbstoffs unter starker Färbung auf, während sie durch Cochenille, Orseille, Indigcarmin, Campeche nicht gefärbt wird. Die Sporen von Aspergillus entwickeln sich in geeigneten Nährflüssigkeiten, welche Ammoniumnitrat enthalten, sehr gut, dagegen nur wenig, wenn man letzteres durch ein Anilin- oder Rosanilinsalz oder Indigcarmin ersetzt oder ganz weg lässt. In Hefenwasser, Bierwürze und künstlicher Zuckerlösung (sämmtlich schwach angesäuert) entfärbt sich Indigcarmin und zwar sehr langsam lediglich in Folge einer Oxydation durch den Luftsauerstoff, da die Entfärbung durch Einleiten von Kohlensäure oder durch Aerobien wie Aspergillus niger, Mycoderma vini und M. aceti verhindert oder verlangsamt wird; ähnlich wirkt Bierhefe, und wenn in gährender Bierwürze unter Luftabschluss schliesslich trotzdem Indigo entfärbt wird, so ist dies eine Reductionswirkung, denn die Färbung stellt sich bei Luftzutritt wieder her. Diese Reduction ist durch gewisse Arten von Bacterien hervorgerufen und mit deren Lebensthätigkeit verknüpft. Aehnlich dem Indig aber langsamer werden durch diese Reductionswirkung auch Campeche, Orseille und Saffranin entfärbt um sich bei Luftzutritt wieder zu färben; bleibend entfärbt werden gewisse Azofarbstoffe; Nicholsonblau, Violet impérial werden in einigen Tagen entfärbt, Fuchsin, Cochenille und Weinfarbstoff widerstehen mehrere Wochen lang. Gabriel.

Beobachtungen über Aufnahme von atmosphärischem Stickstoff seitens Leguminosen, welche Wurzelknöllchen haben, von E. Bréal (*Compt. rend.* 107, 397—399). Für die Beurtheilung der Rolle, welche der Stickstoff während des Pflanzenwachsthums spielt, sind Berthelot's Arbeiten über die Organismen des Bodens

und Hellriegel's und Willfarth's Publicationen über die Knöllchen an Leguminosenwurzeln (*Ann. agron.* 18, 330, 14, 231) von Bedeutung. Verfasser fand im Saft derartiger Knöllchen mikroskopische, stark lichtbrechende Körnchen und sich bewegende, bacterienähnliche Fasern. Als Verfasser den Saft der Knöllchen den Wurzeln anderer Leguminosen einimpfte, entstanden auch dort Knöllchen. Die Knöllchen von verschiedenen Leguminosen enthielten sehr viel Stickstoff (2.68—7 pCt. des Trockengewichts) und zwar (in Procenten auf Trockengewicht bezogen) mehr als alle übrigen Theile der Pflanze. Eine Lupine, welche wie oben angegeben geimpft worden war, zeigte $2^1/_2$ mal soviel Stickstoff als das Samenkorn, aus dem sie entsprossen war, während eine ungeimpfte Lupine nur dieselbe Stickstoffmenge wie der angewandte Samen aufwies. Gabriel.

Ueber die Beziehung des atmosphärischen Stickstoffs zum Pflanzenboden, von Th. Schlösing (*Compt. rend.* 177, 290—296). Verfasser hatte früher (*diese Berichte* XXI, Ref. 362) gezeigt, dass der Stickstoffgehalt einer begrenzten Atmosphäre selbst nach längerer Berührung mit einem Pflanzenboden keine Veränderung aufweist, und hatte daraus geschlossen, dass der Boden keinen Stickstoff aus der Atmosphäre aufnimmt. Zu dem nämlichen Resultate ist er durch die vorliegende Untersuchung gelangt, bei welcher er einen Pflanzenboden etwa 2 Jahre lang mit stetig erneuter, reiner atmosphärischer Luft in Berührung liess: der Stickstoffgehalt des Bodens blieb unverändert. (Vergl. die folgende Abhandlung.) Gabriel.

Neue Untersuchungen über die Aufnahme von Stickstoff seitens gewisser Pflanzenböden und gewisser Pflanzen haben Berthelot (*Compt. rend.* 107, 372—378) zu Resultaten geführt, welche mit den früheren Beobachtungen (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 362) harmoniren. Verfasser constatirte nämlich eine Stickstoffaufnahme seitens verschiedener Erdböden, gleichgiltig ob sie zu Anfang reich oder arm an Stickstoff waren, ob sie im verschlossenen Gefäss oder an der Luft (bedeckt oder unbedeckt) standen, ob sie unbewachsen oder bepflanzt (mit Lupinen oder Wicken) waren. Während der ersten Wachsthumsperiode der betreffenden Pflanzen nimmt wesentlich der Boden den Stickstoff auf; wenn sich die Pflanze aber kräftig entwickelt, entnimmt sie den Stickstoff aus dem Boden und zwar derart, dass in letzterem nur ein grösserer oder geringerer Bruchtheil der gesammten aufgenommenen Menge zurückbleibt. (Vergl. die vorangehende Abhandlung von Schlösing.) Gabriel.

Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs im Pflanzenboden, von Th. Schlösing (*Compt. rend.* 107, 296—301). Um den Kohlenstoff der organischen Materien im Pflanzenboden zu be-

stimmen, wird zunächst der Kohlensäuregehalt (A) der Erde ermittelt, dann eine andere Probe der Erde verbrannt und die dabei entwickelte Kohlensäure (B) und die in der Asche verbliebene (C) bestimmt. Der Werth B + C — A wird der Berechnung des organischen Kohlenstoffs zu Grunde gelegt. — Die Stickstoffbestimmung führt Verfasser nach Dumas aus und zwar mit 10—15 g Substanz unter Benutzung einer im Original durch Zeichnung und Beschreibung erläuterten Vorrichtung. Gabriel.

Ueber die Vertretungswerthe von Fett und Kohlehydraten in der Nahrung, von O. Keller (*Zeitschr. für physiol. Chem.* 12, 113—115). Veranlasst durch eine Arbeit von Th. Pfeiffer und J. Lehmann[1]) macht Verfasser auf eigene Versuche am Pferde[2]) aufmerksam, durch welche vor Rubner (*diese Berichte* XIX, Ref. 455, XX, Ref. 21) die Vertretung der Nährstoffe nach ihrem Gehalt an Energie erwiesen wurde. Mit je 1 g Amylum resp. Leinöl wurden je 878 resp. 2286 Kilogrammeter nutzbarer Arbeit producirt (Verhältniss 1:2.6). Auf Grund der Stohmann'schen Werthe für die Verbrennungswärmen berechnet sich, dass bei dem Zerfall des Amylums 50 pCt., bei der des Leinöls 58 pCt. der in den Nährstoffen vorhandenen Energie nutzbar verwendet wurde. Herter.

Ueber das Vorkommen von Fermenten in den Faeces der Kinder, nebst Bemerkungen über das Vorkommen von saccharificirenden Fermenten im Cysteninhalt, von R. von Jaksch (*Zeitschr. für physiol. Chem.* 12, 116—129). Die in thierischen Faeces aufgefundenen Fermente, Diastase und Invertin, fand Verfasser auch häufig in menschlichen Faeces. In Ascitesflüssigkeiten und in dem Inhalt von Abdominalcysten liessen sich geringe Mengen eines saccharificirenden, bisweilen auch nur Stärke umwandelnden Fermentes nachweisen. Herter.

Ueber Skatoxylschwefelsäure und Skatolfarbstoff, von Bruno Mester (*Zeitschr. für physiol. Chem.* 12, 130—144). Mester nahm auf Vorschlag von Baumann die Versuche Brieger's (*diese Berichte* X, 1027, XII, 1985, XIII, Ref. 2238) über das Verhalten von Skatol im Körper des Hundes auf. Die Darstellung geschah nach P. Fischer (*diese Berichte* XIX, 1566, Ref. 829). Das Skatol wurde im Ganzen gut vertragen. Die Resorption war nur unvollständig. Der danach entleerte rothgelbe Harn war lävogyr, reducirte alkalische Kupferlösung

---

[1]) Vertretungswerthe von Fett und Kohlehydraten bei Mastfutter. *Journ. für Landwirthschaft* 1886, 379.

[2]) *Muskelthätigkeit und Stoffzerfall.* Berlin 1880, 34—50. Verfasser vertheidigt dieselben gegen Hoppe Seyler (*Physiologische Chemie* 949).

und enthielt reichlich das Chromogen des rothen Skatolfarbstoffs (wahrscheinlich eine Glykuronsäureverbindung). Der Farbstoff ist vielleicht mit den rothen Pigmenten identisch, welche von den Autoren im normalen Harn beschrieben wurden. Er wurde aus alkoholischer Lösung, zum Theil nach Behandlung mit Bleiacetat, auf Zusatz concentrirter Salzsäure in Flocken erhalten [1]), welche in Aether gelöst und durch Wasser wieder gefällt wurden. Frisch abgeschieden ist er nur leicht gefärbt, an der Luft färbt er sich dunkelviolett bis braun. Er besitzt basische und saure Eigenschaften, lös- sich in Säuren mit kirschrother, in Alkalien mit gelber Farbe, ist auch löslich in Amylalkohol und Chloroform. Säure entzieht den Farbstoff der ätherischen Lösung, welche grüne Fluorescenz zeigt. — Skatoxylschwefelsäure, welche J. Otto (*diese Berichte* XVII, Ref. 381) reichlich im Harn eines Diabetikers fand, konnte Verfasser aus dem Hundeharn nicht darstellen. Aus dem Verhältniss der präformirten Schwefelsäure zur Aetherschwefelsäure zu schliessen, wird dieselbe nur in der ersten Zeit der Skatolwirkung in erheblicher Menge gebildet ($\frac{A}{B}$ = 1.26 resp. 2.0), später verschwindet sie fast ganz ($\frac{A}{B}$ meist normal, einmal = 157). Im Harn waren bedeutende Quantitäten nicht oxydirten Schwefels enthalten.

Ein Fütterungsversuch mit Phenylhydrazinbrenztraubensäure [2]) (3 g) an einem Hund von ca. 55 kg verlief tödtlich. Der danach entleerte blutige Harn war lävogyr und wirkte reducirend, zeigte keine Zunahme der Aetherschwefelsäuren und keinen Gehalt an Paramidophenol. Herter.

Ueber das Schicksal des Lecithins im Körper und eine Beziehung desselben zum Sumpfgas im Darmcanal, von Karl Hasebrok (*Zeitschr. für physiol. Chem.* 12, 148—162). Nach A. Bokay [3]) wird das Lecithin durch Pankreasferment in fette Säuren, Cholin und Glycerinphosphorsäure gespalten; nach Fütterung eines Hundes mit Eidotter fand derselbe weder letztere, noch unzersetztes Lecithin in den Faeces, während der Phosphorsäuregehalt des Urins etwas vermehrt war. Die Glycerinphosphorsäure,

---

[1]) Anwesenheit von Reductionsmitteln, z. B. von Zinnfolie, verhindert die Bildung des Farbstoffs, welcher nach Verfasser wahrscheinlich ein Oxydationsproduct des Skatoxyls, etwa mit gleichzeitiger Condensation zweier Moleküle darstellt. Die Analysen ergaben C 66.92 bis 71.84 pCt., H 4.54 bis 7.64, N 6.3 resp. 9.15 pCt.

[2]) Ueber die Giftwirkung von Phenyhydrazin vergl. G. Hoppe Seyler, *diese Berichte* XVIII, Ref. 410.

[3]) *Zeitschr. für physiolog. Chem.* 1, 157.

welche von Sotnitschewsky (*diese Berichte* XIII, Ref. 1143) in normalem Urin nachgewiesen wurde, scheint nach einem Versuch H 5 sehr resistent gegen Fäulnissferment zu sein. Das Cholin dagegen, welches Verfasser aus dem Eidotter darstellte, lieferte reichliche Mengen Gas, als das Chlorhydrat unter Zusatz von Calciumcarbonat der Fäulniss mit Kloakenschlamm bei Luftabschluss unterworfen wurde. Das entwickelte Gas enthielt keinen Wasserstoff; es bestand ausschliesslich aus Kohlensäure 18 pCt. und Methan 82 pCt. Es ist somit in dem Lecithin der Nahrung eine neue Quelle für das Methan der Darmgase gegeben; bisher waren als solche nur die Cellulose und die Essigsäure bekannt. — Die ausgegohrene Flüssigkeit war nicht giftig; in derselben wurde neben Ammoniak eine geringe Menge einfach methylirter Verbindung nachgewiesen. Herter.

Ueber das Mucin der Submaxillardrüse (Erste Abhandlung), von Olof Hammarsten (*Zeitschr. für physiol. Chem.* 12, 163—195). Zur Darstellung von Submaxillarismucin [1]) empfiehlt Hammarsten folgendes Verfahren. Gut gewaschene und zerkleinerte Submaxillardrüsen (vom Rind) werden mit Wasser zerrührt, das Extract filtrirt, mit Salzsäure bis zu einem Gehalt von 0.1—0.15 pCt. versetzt und dann durch destillirtes Wasser (3—5 Vol.) das Mucin ausgefällt, welches als zäher Klumpen sich am Glasstab festsetzt. Dasselbe wird wieder in Salzsäure 0.1—0.15 pCt. gelöst, ev. filtrirt, wieder mit Wasser gefällt und dieses Verfahren einige Male wiederholt. Die so erhaltene braungelbe klebrige Masse zerfällt beim Kneten unter Wasser in weisse, leicht auszuwaschende Flocken, welche auf Zusatz von Essigsäure die frühere Beschaffenheit wieder annehmen und mit sehr schwach alkalischem Wasser typische fadenziehende Lösungen geben [2]). — Die Analyse der mit Alkohol und Aether erschöpften Substanz lieferte gut übereinstimmende Zahlen mit folgenden

---

[1]) Bei der Fällung mit Essigsäure, welche von Obolensky (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 4, 336, 1871), sowie von Landwehr (*diese Berichte* XIV, Ref. 2699, XX, Ref. 518) angewandt wurde, mischt sich dem Mucin ein Nucleoalbumin (mit höherem Gehalt an Kohlenstoff und Stickstoff) bei, welches nur durch sehr anhaltende Behandlung mit Essigsäure entfernt werden kann. (Diese Stoffe, welche nach Hammarsten im Thierkörper weit verbreitet sind, lösen sich schwerer in Essigsäure als Globuline und Albuminate.) Wird die mit Wasser erschöpfte Submaxillardrüse mit 1procentiger Lösung von krystallisirtem Natriumcarbonat extrahirt und das Extract vorsichtig mit Essigsäure übersättigt, so fällt das Nucleoalbumin in Flocken, welche sich leicht in schwachem Alkali sowie in Salzsäure 0.1 pCt. lösen; die salzsaure Lösung lässt bei Digestion mit Pepsin einen Niederschlag von Nuclein fallen.

[2]) Bei niedriger Temperatur wirkte Salzsäure 0.13 pCt. auch während tagelanger Digestion nicht zersetzend auf das Mucin.

Mittelwerthen (auf aschefreie Substanz berechnet): C 48.84 pCt., H 6.80 pCt., N 12.32 pCt., S 0.84 pCt. Die Asche betrug im Mittel 0.35 pCt. Der geringe Phosphorgehalt gehörte wohl vollständig der Asche an. Obige Mittelwerthe stehen den von Loebisch (*diese Berichte* XIX, Ref. 496) für Sehnenmucin erhaltenen sehr nahe, wenn auch die Reactionen des letzteren von denen des Submaxillarismucin erheblich abweichen. (Dieses wird von Salzsäure leicht gelöst, jenes nicht, dieses wird von verdünnten Alkalien leicht angegriffen, jenes nur schwierig.) Das Submaxillarismucin reagirt sauer (vergl. Loebisch, *diese Berichte* XIX, Ref. 496) und bildet mit Alkalien oder alkalischen Erden annähernd neutral reagirende Verbindungen. Neutrale Lösungen (Verfasser benutzte eine solche mit 0.228 pCt. Mucin) werden durch kurzes Sieden nicht verändert. (In Gegenwart von 8 pCt. Chlornatrium gerinnt auch eine schwach essigsaure Lösung beim Sieden nicht.) Aus neutraler salzfreier Lösung wird das Mucin von Alkohol nur in grossem Ueberschuss gefällt, und zwar unverändert; die in Gegenwart von Chlornatrium leicht eintretende Alkoholfällung wird bald unlöslich in Wasser. Sättigung mit Chlornatrium oder Magnesiumsulfat bewirkt Fällung, Kaliumbichromat verwandelt die Mucinlösung in eine schleimige Masse, ebenso Kalialaun, welcher im Ueberschuss wieder verflüssigend wirkt; ähnlich verhalten sich neutrales und basisches Bleiacetat, sowie Kupfersulfat und Eisenchlorid. Quecksilberjodidjodkalium fällt nicht, wohl aber Quecksilberchlorid. Die Lösungen geben die Biuretreaction und die Millon'sche Reaction, auch die Adamkiewicz'sche und die Xanthoproteïnsäurereaction, die letzteren drei etwas weniger gut als Eiweisslösungen. Mineralsäuren geben eine Fällung, welche sich im Ueberschuss leicht auflöst. Saure Lösungen werden durch Ferrocyankalium nicht getrübt, wohl aber durch Gerbsäure, auch wird die salpetersaure Lösung durch Phophormolybdänsäure gefällt. Beim Sieden mit verdünnten Mineralsäuren wird, wie bei anderen Mucinen, eine reducirende Substanz abgespalten.

Herter.

Ueber die Schleimsubstanz der Galle, von Lincoln Paijkull (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 12, 196—210). Nach Verfasser, welcher unter Leitung von Hammarsten arbeitete, gelingt es nicht, entgegen einer Behauptung von H. A. Landwehr (*diese Berichte* XVI, Ref. 2934), durch Mischung von Serumglobulin und Gallensäuren künstlichen Galleuschleim darzustellen; auch lässt sich durch Dialyse die Schleimsubstanz vollständig von den Gallensäuren trennen, wenn auch nicht von den Farbstoffen, Zur Isolirung der Schleimsubstanz fällt Paijkull die filtrirte Galle mit absolutem Alkohol[1]) (5 Vol.), be-

[1]) Wie Westphalen (*Arch. f. Gynaekol.* 8) und Hammarsten (*diese Berichte* XV, Ref. 1208) nachwiesen, werden innerhalb gewisser Grenzen

schleunigt das Absetzen des Niederschlages durch Centrifugiren, giesst die Flüssigkeit ab, löst in Wasser und wiederholt diese Operationen noch zweimal. Die so erhaltene Schleimsubstanz ist frei von Gallensäuren. Sie liefert neutrale, fadenziehende wässerige Lösungen, welche (bei einem Gehalt von 0.23 pCt.) in der Siedehitze undurchsichtig werden, ohne zu gerinnen, mit einer Spur Essigsäure erhitzt aber wie Albuminlösungen coaguliren. Mehr Essigsäure, sowie schwache Salzsäure fällt schon in der Kälte, ein Ueberschuss der Säuren löst. Die sauren Lösungen werden durch Ferrocyankalium, Quecksilberkaliumjodid, Quecksilberchlorid, flockig gefällt, ebenso von Salpetersäure im Ueberschuss, welche beim Erwärmen Xanthoproteïnsäurereaction hervorruft. Die Lösungen geben ferner *Biuret-*, *Millon's* und *Adamkiewicz's* Reaction; sie werden gefällt durch Kupfersulfat, Eisenchlorid, neutrales und basisches Bleiacetat, Kalialaun, bei Zusatz bis zur Sättigung auch durch Chlornatrium und Magnesiumsulfat. — Die Gallenschleimsubstanz lässt sich auch aus der Gallenblasenschleimhaut gewinnen. Letztere wird so aufgehängt, dass nur die innere Oberfläche durch Wasser extrahirt wird; aus dem Wasserextract wird die Schleimsubstanz mit Essigsäure gefällt, dann mit Wasser gewaschen und mit Hülfe von möglichst wenig Alkali bei neutraler Reaction gelöst, die Lösung mit viel Alkohol und etwas Essigsäure gefällt. Der Niederschlag wird durch wochenlange Digestion mit neuen Mengen Alkohol bei 50° von Gallensäuren befreit. Bei Darstellung der Schleimsubstanz aus der Galle müssen die Präparate noch mit 50 pCt. Alkohol digerirt werden, um die Gallenfarbstoffe zu entfernen. Zur Analyse wurde die Schleimsubstanz mit Aether extrahirt und erst über Schwefelsäure dann bei 110° getrocknet. Die Präparate aus Galle enthielten 0.4 resp. 0.73 pCt., das aus der Schleimhaut 1.36 pCt. Asche. Als Mittelzahlen der gut übereinstimmenden Analysen wurden für aschfreie Substanz erhalten:

C 50.89 pCt., H 6.74 pCt., N 16.14 pCt., S 1.66 pCt.

Die Substanz liefert beim Kochen mit Mineralsäuren keinen reducirenden Körper, gehört also nicht zu den eigentlichen Mucinen (Landwehr, *diese Berichte* XIV, Ref. 2629). Da sie Phosphor enthält und bei der Pepsinverdauung Nucleïn fallen lässt, rechnet Verfasser sie zu den Nucleoalbuminen, wie auch Hammarsten[1]) in der Synovia ein Nucleoalbumin von den physikalischen Eigenschaften der Mucine gefunden hat. Herter.

Albuminstoffe durch schwächeren Alkohol schneller unlöslich gemacht als durch starken.

[1]) *Läkareförenings forhandlingar* 17, 1882.

Beiträge zur chemischen Nervenreizung und zur Wirkung der Salze, von Philipp Limbourg (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 41, 308 bis 325). Limbourg untersuchte die Einwirkung von Chlornatrium, Chlorkalium und Harnstoff auf den frei präparirten *N.* ischiadicus des stromprüfenden Froschschenkels. Concentrirte Harnstofflösungen bewirken Schrumpfung des Organes durch Wasserentziehung; Verfasser nimmt eine gleichzeitige Bildung von Pepton sowie eine Umwandlung von Bindegewebe in Leim an. Herter.

Ein Beitrag zur Spectrophotometrie des Blutes, von Sczelkow *Arch. f. d. ges. Physiol.* 41, 373—378). Verfasser bestimmte mittels Hüfner's Spectrophotometer auf's neue die Absorptionsconstanten A_0 und A'_0 für das Oxyhämoglobin des Pferdeblutes und fand das Verhältniss $\frac{A_0}{A'_0}$ im Mittel = 1.336, also nahe übereinstimmend mit dem von Otto (*diese Berichte* XVI, 2688b; XIX, Ref. 146) gefundenen Werth 1.352. Sczelkow macht auf die Schwankungen der Absorptionsconstanten mit der Concentration der Lösungen aufmerksam; bei spectrophotometrischen Bestimmungen des Blutfarbstoffes muss die Concentration der Blutlösungen daher ungefähr dieselbe sein, wie die, für welche die Constanten früher bestimmt wurden. Herter.

Ueber primäre und secundäre Oxydation, von Otto Nasse, nach Versuchen mit A. Heffter (*Arch. f. d. ges. Pyhsiol.* 41, 378 bis 389). Wenige Körper sind der directen »Autooxydation« durch den inactiven Sauerstoff der Luft fähig. Die übrigen unterliegen einer »primären« oder »secundären« Oxydation, einer primären, wenn die Körper durch Wärme, Licht, Elektricität (ausserhalb des Organismus) oder durch Fermente (innerhalb des Organismus) in ungesättigte resp. autooxydable Atomcomplexe gespalten werden, einer secundären, wenn sie durch den bei der Oxydation anderer Körper freiwerdenden atomischen Sauerstoff angegriffen werden. So wirkt nascirender Wasserstoff bei Gegenwart von Luft oxydirend auf Benzol (Hoppe-Seyler) und ebenso führt wässerige Lösung von schwefelsaurem Natron Benzol in Phenol und Benzoësäure in Oxybenzoësäure über, wenn durch das Gemisch ein Luftstrom geleitet wird. Diese secundäre Oxydation spielt nach Hoppe-Seyler (*diese Berichte* XII, 1551; XVI, 117) im physiologischen Stoffwechsel eine wesentliche Rolle, Nencki und Sieber (*diese Berichte* XVI, Ref. 2772; XIX, Ref. 848) nehmen an, dass hier das labile protoplasmatische Eiweiss den Sauerstoff activire. Verfasser nimmt dagegen an, dass dem primär oxydirbaren Fett diese Function zukomme und erklärt die bei der Phosphorvergiftung von Nasse und Hoppe-Seyler beobachtete Aufhebung der Benzoloxydation im

Organismus durch die gehemmte Zersetzung des Fettes. Benzolfütterungsversuche, welche Verfasser[1]) anstellte, schienen für diese Auffassung zu sprechen, doch hält er dieselben nicht für beweisend, wegen der grossen Schwankungen in der Oxydation des Benzols, welche auch bei gleichmässiger Ernährung auftraten. In neueren Versuchen wurde Phenol eingeführt, welches nach Baumann und Preusse (*diese Berichte* XII, 706) theilweise im Organismus oxydirt wird und eine Vermehrung der Aetherschwefelsäuren im Urin bewirkt. Versuch I. Ein Hund von 22 kg erhielt 1.56 g Phenol täglich mittels Schlundsonde, während er mit 2300 g Fleisch ernährt wurde. An einzelnen Tagen erhielt er dazu 300 g Speck, ohne dass die im Harn unoxydirt ausgeschiedene Phenolmenge (71 pCt.) dadurch verringert wurde. In Versuch II wurden dem Thier nur 1000 g Fleisch gegeben; hier sank bei Zugabe von 500 g Speck die Menge des unoxydirt ausgeschiedenen Phenol auf 57 resp. 46 pCt. Verfasser schliesst daraus, dass die Verbrennung von Fett im Organismus die secundäre Oxydation befördert (er nimmt an, dass in Versuch I das Fett nicht verbrannt sondern angesetzt wurde). Die Vermehrung des Eiweisszerfalls im Hungerthier bei Zufuhr von Fett[2]) findet nach Verfasser auf diese Weise ihre Erklärung[3]). — Die Bestimmung der Aetherschwefelsäuren im Harn ergab eine constante Zunahme derselben bei Zufuhr von Speck, was auf eine Vermehrung der Fäulnissprocesse im Darm hinweist[4]). Verfasser bespricht schliesslich das Verhältniss der Phenolschwefelsäuren zu den Phenolglycuronsäuren.

Herter.

Ueber die Grösse des Eiweissumsatzes bei abnorm gesteigerter Nahrungszufuhr (Weir-Mitschell'sche Kur), von Leopold Bleibtreu. Mit Unterstützung von Pflüger bestimmte Bleibtreu den Stickstoff im Harn einer 27jährigen Patientin mit hysterischer Spinalimitation, welche von Burkart nach Weir-Mitschell bei gleichzeitiger Massage sehr reichlich ernährt wurde. Am Tage vor der Kur wurde ein Eiweissumsatz von nur 28.17 g constatirt, bei einem Körpergewicht von 44.75 kg, also pro Kilogramm 0.629 g. Während der Kur, welche das Gewicht auf 60.9 kg

---

[1]) *Rostocker Zeitung* 1885, No. 280.

[2]) Voit. Hermann's *Handbuch der Physiol.* 6. I, 134, 1881.

[3]) Das von Heffter (*diese Berichte* XIX, Ref. 562) beobachtete Verschwinden der unterschwefligen Säure aus dem Hundeharn bei Zufuhr von Speck ist nach Verfasser dagegen vielleicht durch verminderte Bildung zu erklären.

[4]) Vergl. Morax (*diese Berichte* XIX, Ref. 566) über die Wirkung von Ricinusöl; Crotonöl wirkte entgegen Morax's Angabe auch bei Hunden laxirend.

brachte, wurden durchschnittlich täglich 149.92 g Eiweiss umgesetzt (Maximum 182.19 g), pro Kilogramm 2.736 resp. 3.25 g. Es war also der Eiweissumsatz über die höchsten von Pflüger, Bohland und Bleibtreu (*diese Berichte* XIX, Ref. 217, 573) bei gesunden erhobenen Werthe gesteigert worden. Der Eiweissverlust mit den Faeces war nicht abnorm, aus einer von Bleibtreu ausgeführten Stickstoffbestimmung berechnet sich derselbe auf 7.57 pCt. der Einfuhr.

Herter.

Experimentelle Studien zur Phosphorvergiftung, von Joseph Neumann (Inaug.-Diss. Rostock 1886). Verfasser sucht die Frage zu entscheiden, ob der amorphe Phosphor, der vom Darmkanal aus nicht giftig wirkt, bei intravenöser Injektion toxische Wirkungen entfaltet, die etwa einen Rückschluss auf die Wirkungen des weissen Phosphors gestatten. Der amorphe Phosphor wurde mit Schwefelkohlenstoff gereinigt, in Wasser suspendirt in einer Dose von 0.2 g und 0.8 g in die Blutbahn von Warmblütern eingeführt. Die Thiere gingen in Folge dieser Injektion sämmtlich zu Grunde. Der injicirte Phosphor fand sich hauptsächlich in Leber, Milz und Nieren abgelagert. Aus dem Sectionsbefund ist die parenchymatöse Entzündung und die fettige Degeneration (resp. Infiltration) der Leber hervorzuheben, welche sich in manchen Fällen besonders ausgeprägt in der Nähe der Phosphorstücke vorfand und an das Vergiftungsbild des weissen Phosphors erinnert. — Durch vergleichende Versuche mit Kohle, Schwefel und Arsen stellte der Verfasser fest, dass nicht der durch die Injection feinkörniger Massen hervorgerufene mechanische Reiz die Ursache der Erscheinungen sei. Bei Fröschen fanden diese Veränderungen nicht statt. — Phosphorcalcium in den Darm von Fröschen und Kaninchen gebracht ruft schon in geringen Dosen starke Vergiftungserscheinungen hervor, welche denen des Phosphorwasserstoffgases ähnlich sind. Fester Phosphorwasserstoff in einer Menge von 0.4 g in die Blutbahn zweier Kaninchen gebracht blieb ohne Wirkung. — Während nach den Untersuchungen von Paquelin und Solly unterphosphorigsaure Salze den Organismus unverändert passiren, konnte der Verfasser im Harn eines mit phosphoriger Säure gefütterten Hundes diese Säure nicht mehr nachweisen. — Die Inversion von Rohrzucker durch Hefe wird weder durch Phosphor noch durch Phosphorwasserstoff beeinflusst. — Phospham bringt bei intravenöser Injection keine Vergiftungserscheinungen hervor.

Kossel.

Vorgänge in den Leberzellen, insbesondere bei der Phosphorvergiftung, von Stolnikow (*Archiv f. Anatomie u. Physiologie, Physiol. Abth.* 1887, Suppl.-Bd. S. 1—25). Verfasser hat sich die Aufgabe gestellt, die morphologischen Veränderungen der Leberzelle bei der Phosphorvergiftung im Zusammenhang mit den chemischen Vor-

gängen zu studiren. Die mikroskopischen Befunde beweisen, dass bei den durch diese Vergiftung hervorgerufenen Zuständen den Kern fortwährend Gebilde verlassen, welche in das Protoplasma übergehen. Das Gewicht der Leber von Fröschen nimmt, wie eine Reihe von Versuchen zeigt, bei der Phosphorvergiftung zu. Die Zunahme ist je nach der Ernährung eine verschiedene, sie beträgt $^1/_3$—$^2/_3$ des Lebergewichtes. Die Steigerung ist noch beträchtlicher, wenn mit der Phosphorvergiftung zugleich die Exstirpation des Fettkörpers verbunden wird; in diesen Fällen schwoll die Leber in 4 Tagen auf mehr als das Doppelte ihres ursprünglichen Gewichtes an. Diese Zunahme ist zum Theil durch eine Vermehrung des »Gesammtfettes« (Fett + Lecithin + Cholestin) bedingt. Die relative Zunahme der Menge des »Gesammtfettes« ergiebt sich aus folgender Tabelle.

Auf 100 g Leber

Ernährung	Unvergiftet	Phosphorvergiftung	Phosphorvergiftung und Fettkörper-Exstirpation
Nichts	3.0	4.9	5.1 pCt.
Zucker	3.7	5.7	4.5 »
Pepton	4.5	4.8	6.3 »

Die Menge des Lecithins nimmt nach diesen Versuchen bei der Phosphorvergiftung zu (vergl. Leo, *diese Berichte* XIX, Ref. 308). — Verfasser kommt im Hinblick auf die Resultate seiner morphologischen Beobachtungen zu der Ansicht, der zur Vergiftung dienende Phosphor werde im Organismus oxydirt, bedinge eine Vermehrung des Nucleïns, das überflüssige Nucleïn, welches aus dem Kern in das Protoplasma überwandert, gebe Veranlassung zur Bildung von Lecithin und aus diesem werde endlich Fett. Weitere Versuche über den Einfluss der Ernährung auf die Structur der Leberzelle führten den Verfasser zu der Ansicht, dass die chemische Zusammensetzung der Leberzellen bei verschiedener Ernährung eine verschiedene sei und die sich daran schliessenden Analysen ergaben, dass die Froschlebern bei Ernährung mit Zucker und beim Hunger fast den gleichen Gehalt an Gesammtfett besitzen. Nach Ernährung mit Pepton ist die Leber reicher an »Gesammtfett«, insbesondere reicher an Cholesterin und Lecithin. Wenn nun den Fröschen der Fettkörper exstirpirt wurde, so zeigte sich zunächst, dass die Lebern der mit Pepton oder Zucker ernährten Thiere in den ersten 2—6 Tagen nach der Operation eine Gewichtszunahme erkennen liessen, die Lebern der hungernden Frösche hingegen nicht. Die Analysen ergaben ferner, dass in den Lebern derjenigen Frösche, die mit Pepton oder Zucker gefüttert waren, eine erhebliche Fettbildung stattgefunden hatte. Die Menge des »Gesammtfettes« war nach Zuckerfütterung um das 4-fache, nach Peptonfütterung um das $2^1/_2$-fache vermehrt. Die Leber der mit Pepton genährten

Frösche war sehr reich an Lecithin. Die Resultate aller Versuchsreihen sind in Tabellen zusammengestellt; diese, sowie die histologischen Ergebnisse sind im Original nachzusehen. Kossel.

Beitrag zur Kenntniss der physiologischen Wirkung des Antipyrins, von Wera Iwanoff (*Archiv f. Anatomie u. Physiologie, Physiol. Abth.*, Suppl.-Bd. 1887, 48—64).

Die Gewinnung der Milchsäure aus der künstlich durchbluteten Leber, von W. Wissokowitsch (*Archiv f. Anatomie u. Physiologie, Physiol. Abth.*, Suppl.-Bd. 1887, 91—99). Durch die Versuche von Drechsel und Gaglio ist erwiesen, dass der Milchsäuregehalt des Blutes zunimmt, wenn dasselbe durch die frisch ausgeschnittenen Nieren und Lungen geleitet wird. Der Verfasser stellte durch 7 Versuche an Hundelebern fest, dass dasselbe beim Durchbluten der Leber stattfindet und zwar zeigt sich dieser Zuwachs an Milchsäure nicht allein beim hindurchfliessenden arteriellem Blut, sondern auch bei Erstickungsblut oder Blutserum, welches abwechselnd mit dem arteriellen Blut die Leber durchströmt. Im ersten Versuch zum Beispiel enthielt das Arterienblut vor der Durchblutung 0.036 pCt. Milchsäure, nach einmaliger Durchleitung 0.052 pCt., nach dreimaliger Durchleitung 0.104 pCt. Es ist vorläufig noch nicht ausgeschlossen, dass diese Zunahme der Milchsäure durch eine Auswaschung der Organe bedingt wird. Zur quantitativen Bestimmung der Milchsäure extrahirte Verfasser das Blut sehr sorgfältig mit Alkohol, nahm das vom Alkohol befreite Extract mit Wasser auf und entfernte das aufgeschwemmte Fett, indem er die mit Phosphorsäure angesäuerte Flüssigkeit mit wenig Paraffin erhitzte; letzteres nimmt das Fett auf und ermöglicht ein klares Filtrat. Zur Aetherextraction diente der Extractionsapparat von Schwarz, welcher 16—20 Stunden in Gang gehalten wurde; ein besonderer Versuch hatte gezeigt, dass nach achtstündiger Wirkung die im Wasser enthaltene Milchsäure bis auf 3 pCt. extrahirt war. Kossel.

Einige Beobachtungen über die Verbreitung des Jecorins im thierischen Organismus, von Dario Baldi (*Archiv f. Anatomie u. Physiologie, Physiol. Abth.*, Suppl.-Bd. 1887, 100—108). Das von Drechsel (*diese Berichte* XIX, Ref. 355) in der Pferdeleber aufgefundene Jecorin stellte der Verfasser auch aus der Leber vom Kaninchen und vom Hund, aus Rindermilz, aus Pferdeblut, Pferdemuskel, Menschenhirn dar. Das aus Hundeleber gewonnene Präparat ergab 46.89 pCt. C; 7.81—8.09 pCt. H; 4.36—4.88 pCt. N; 2.14 bis 2.70 pCt. S; 2.29—2.75 pCt. P; 5.72 pCt. Na. Diese Zahlen weichen von den Werthen, welche Drechsel für das aus Pferdeleber darge-

stellte Jecorin fand, ab. Da das Jecorin in das Alkoholätherextract der Organe hineingeht, so sind die auf den Phosphorgehalt dieses Extractes gegründeten Lecithinbestimmungen unrichtig, ebenso die Zuckerbestimmungen in der Leber, die auf der Reduction des wässerigen Extractes dieses Organs basirt sind. Verfasser findet Unterschiede in dem Verhalten der aus verschiedenen Organen dargestellten Jecorinpräparate, welche darauf schliessen lassen, dass es eine Gruppe von Jecorinen giebt. Kossel.

Beitrag zur Lehre von der Speichelsecretion, von Ellenberger und V. Hofmeister (*Arch. f. Anatom. u. Physiol., Physiol. Abth.* Suppl.-Bd. 138—147). Versuche an Rindern bestätigten die Angabe Colins, dass bei dem Acte des Wiederkauens die Glandula submaxillaris unthätig bleibt und nicht secernirt, ebensowenig secernirt diese Drüse in den Ruhepausen zwischen den Ruminationsacten, wohl aber bei Aufnahme von fester oder flüssiger Nahrung, beim Einlegen von fremden Körpern in die Mundhöhle und nach Pilocarpininjection. Die Parotis secernirt in allen Fällen, während der Ruhepausen ist die Secretion vermindert. Die Analysen dieser Speichelarten ergaben 989 bis 996 Promille Wasser (die untersuchten Rinder waren tuberculös). Nach Eingabe von Kochsalz nahm der Kochsalzgehalt des Speichels zu, bei der Parotis von 1.9 auf 2.5 Promille, bei der Submaxillaris von 0.7—0.8 auf 6.3 Promille. Der nach Pilocarpininjection secernirte Speichel unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Speichel nur wenig. Kossel.

Ueber Transsudation und über den Einfluss des Blutdrucks auf die Beschaffenheit der Transsudate, von H. Senator (*Virchow's Archiv* Bd. CXI, Folge XI, Bd. I, 219—250). Aus Versuchen am Kammerwasser zieht der Verfasser den Schluss, dass sich bei arterieller Hyperämie der Gehalt des Transsudate an Salzen nicht geändert hat. Um den Einfluss venöser Stauung auf die Transsudation zu untersuchen, analysirte der Verfasser Oedemaflüssigkeiten, die vor und nach Umschnürung einer ödematösen Extremität durch Punction entnommen waren. Verfasser schliesst aus seinen Resultaten, dass Erhöhung des Venendrucks Zunahme der Menge des Transsudats und seines Eiweissgehalts bewirkt, während der Gehalt an Salzen nicht wesentlich geändert ist. Kossel.

Zur Kenntniss des Pankreas, von E. Assmann (*Virchow's Archiv* Bd. CXI, Folge XI, Bd. I, 269—280). Die in dieser Publication enthaltenen Angaben über die Bauchspeicheldrüse betreffen die Gewichtsverhältnisse, den Wassergehalt, den Gehalt an Aschebestandtheilen, Fett und Stickstoff. Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt. Kossel.

Ueber einen Fall von Chylurie, von E. Grimm (*Virchow's Archiv* Bd. CXI, Folge XI, Bd. I, 269—280). Ausführliche Mittheilung über die in *diesen Berichten* XX, 73 referirte Untersuchung.

Kossel.

Ueber die synthetischen Processe und die Bildungsart des Glycogens im thierischen Organismus, von E. Pflüger (*Archiv für die ges. Physiologie*, 42, 144—154). Verfasser bespricht die Gründe, welche dafür sprechen, dass im Organismus der höheren Thiere Synthesen, besonders von Fett und Kohlehydrat, in ausgedehntem Maasse stattfinden.

Kossel.

I. Ueber Bacteriopurpurin und seine physiologische Bedeutung. II. Ueber Blutfarbstoff als Mittel zur Untersuchung des Gaswechsels chlorophyllhaltiger Pflanzen im Licht und Dunkel, (*Archiv für die ges. Physiologie*, 42, 183—188). I. Verschiedene Arten von rothen Schizomyceten, vor allem das Bacterium photometricum, zeigen eine eigenthümliche Empfindlichkeit gegen Licht, welche sich in den Ortsbewegungen derselben äussert. Sie häufen sich besonders im Ultraroth an zwischen etwa λ 0.80 und 0.90 μ, weiter im Gelb bei 0.59 und auch wohl im Grün. Diese Einwirkung des Lichts geschieht durch Vermittlung eines rothen Farbstoffs, der in den Bacterien enthalten ist und Bacteriopurpurin genannt wird. Verfasser bestimmte die Absorption des Lichts durch eine von Bacterium photometricum gebildete Zooglöamembran und fand, dass diejenigen Strahlen, welche den grössten physiologischen Effect hervorrufen, auch am meisten absorbirt werden. Dieselben Bacterien scheiden im Licht Sauerstoff aus. Entwicklung, Wachsthum und Vermehrung ist auf die Dauer nur im Licht möglich. II. Verfasser modificirt den von Hoppe-Seyler (*diese Berichte* XII, 701) zur Demonstration der Sauerstoffausscheidung beschriebenen einen Versuch in der Weise, dass er Spirogyra-Faden unter dem Deckglas in Blut beobachtet. Der Einfluss der Beleuchtung auf die Arterialisirung des Blutes ist im Mikroskop sichtbar, besonders deutlich noch mit Hülfe des Spectraloculars oder des Mikrospectralphotometers.

Kossel.

Ueber Schwefelwasserstoff im Harn, von J. Müller (*Berliner klinische Wochenschrift* 1887, No. 23). Aus klinischen Beobachtungen und aus Thierexperimenten schliesst der Verfasser, dass das Auftreten von Schwefelwasserstoff im Harn in den meisten Fällen nicht bedingt ist durch die Resorption dieses Fäulnissproductes aus dem Darm, auch nicht durch Diffusion desselben aus Eiterherden oder Luftansammlungen, die der Blase benachbart sind. Fälle, in denen schwefelwasserstoffreiche Flüssigkeiten die Blase umspülten, führten nicht zur Hydrothionurie. Auch Einverleibung von Schwefelalkalien oder Schwefelwasserstoff führte dieses Symptom nur in extremen Fällen herbei-

Hingegen kann der Harn selbst der Ort werden, wo sich Schwefelwasserstoff bildet. Schon beim Erwärmen des frischen Harns mit Säuren oder bei der Zersetzung durch Fäulniss entwickelt sich dieses Gas. Es gelang dem Verfasser, aus solchem Harn Mikroorganismen zu züchten, welche eine »Schwefelwasserstoffgährung« des Harns hervorrufen. Die Bildung dieses Gases erfolgt nicht durch Reduction der Sulfate, sondern durch Zersetzung derjenigen Bestandtheile des normalen Urins, welche den Schwefel im nicht oxydirten Zustand enthalten. Der frische Harn enthält Stoffe, welche im Stande sind, Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung zu zersetzen, bei der Zersetzung und Gährung werden diese Stoffe zerstört. Kossel.

Zur Frage der normalen Albuminurie nebst Bemerkungen über eine Modification der Biuretprobe, von C. Posner (*Archiv für Anatomie und Physiologie, Physiol. Abth.*, 1887, 495—497). Verfasser findet im normalen Harn stets geringe Eiweissmengen. Die Biuretprobe wird vom Verfasser durch Ueberschichten der alkalischen auf Eiweiss zu untersuchenden Flüssigkeit mit Kupfersulfatlösung angestellt. Kossel.

Ueber die Einwirkung der Kohlensäure auf die sensiblen Nerven der Haut, von Goldscheider (*Archiv für Anatomie und Physiologie, Physiol. Abth.*, 1887, 575—580).

Ueber die physiologischen Wirkungen des Paraxanthins, von G. Salomon (*Archiv für Anatomie und Physiologie, Physiol. Abth.*, 1887, 582—583). Paraxanthin versetzt, wenn es Fröschen subcutan injicirt wird, die Musculatur in einen der Todtenstarre ähnlichen Zustand und vermindert die Reflexerregbarkeit bis zum vollständigen Erlöschen; 5—6 mgr tödten einen Frosch. Kossel.

Demonstration zur reducirenden Wirkung der Bakterien [in der physiologischen Gesellschaft zu Berlin], von A. Baginsky (*Archiv für Anatomie und Physiologie, Physiol. Abth.*, 1887, 583—584). Bakterien in einer mit Methylenblau gefärbten Gelatine cultivirt, entfärben die Gelatine allmählich durch Reduction. Diese Entfärbung findet nicht nur in der unmittelbaren Umgebung der Mikroorganismen statt, sondern breitet sich auch auf die Theile des Gefässes aus, wo keine Bakteriencolonien sind. Man muss hieraus schliessen, dass die Mikroorganismen reducirende Stoffe secerniren, welche durch die Gelatine diffundiren. Die Thatsache, dass eine Wirkung der Bakterien nicht auf die Wachsthumsstätte beschränkt ist, ist für die Beurtheilung pathologischer Verhältnisse von Interesse. Kossel.

Beiträge zur Lehre vom Auswurf, von H. Kossel (*Zeitschrift für klinische Medicin* Bd. XIII, Heft 2). Wenn man Sputa auf 60° erhitzt, so büssen sie ihre Zähigkeit ein und werden zu einer homogenen, milchähnlichen Flüssigkeit. Dieses Verhalten ermöglicht die Bestimmung des specifischen Gewichts mittels des Pycnometers. Die beobachteten Zahlen schwankten zwischen 1.0043 und 1.0375. In zellenhaltigen Sputis fehlte Nucleïn niemals, in eitrigem Auswurf ist es in beträchtlicher Menge vorhanden, das pneumonische Sputum ist reicher an Nucleïn als das phthisische. Im eitrigen Auswurf fand sich stets Pepton. Kossel.

Beiträge zur Kenntniss der Wirkung der chlorsauren Salze, von Joseph Cahn (*Arch. f. experim. Pathol.* 24, 180—187). Verfasser bestätigt im Allgemeinen die Angaben Marchand's (*diese Berichte* XX, Ref. 596) gegenüber denen von Stockvis (*ibid.* XIX, Ref. 778). Nach Injection von 1—2 g Kaliumchlorat pro kg in die Bauchhöhle oder in eine Vene des Hundes tritt lange vor dem Tode Methaemoglobin im Blute auf. Dasselbe kann wieder daraus verschwinden, ohne in dem Urin zu erscheinen, ein Umstand, der bei Beurtheilung des Werthes einiger Fiebermittel (z. B. Antifebrin) in Betracht kommt. Haemo- resp. Methaemoglobinurie wurde nicht beobachtet, wohl aber reichliche Diurese und Glycosurie (bis 3.6 pCt.) wie bei Vergiftung mit Amylnitrit. Dagegen wird bei normalen Kaninchen nach Chloraten nie Methaemoglobinhaemie oder Glycosurie beobachtet. Auch Verminderung der Alkalescenz des Blutes durch Salzsäure oder Kohlensäure, Dyspnoe, septisches Fieber, Auflösung der Blutkörperchen durch Injection von Glycerin (Luchsinger) Exstirpation der Nieren disponirte die Kaninchen nicht oder nur unbedeutend dazu. Herter.

Ueber Herzarbeit und Herzgifte, von H. Dreser (*Arch. f. experim. Pathol.* 24, 221—240). Behandelt die Erregung durch Coffein, Spartein, Physostygmin und die Lähmung durch Apomorphin, Alkohol, Kohlensäure. Herter.

Der Zuckergehalt des Magen-Darminhaltes bei Ernährung mit stärkemehlhaltigen Nahrungsmitteln, von Ellenberger und Hofmeister (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 41, 484—489). Verfasser widersprechen einer Bemerkung Seegen's (*diese Berichte* XX, Ref. 585), dass die Umwandlungsproducte der Nahrungsstoffe sich immer nur in kleinen Mengen im Magen und Dünndarm vorfänden. Nach Verfasser ist diese Angabe nur für spätere Stadien der Verdauung zutreffend; 1 bis 1½ Stunde nach der Mahlzeit wurde im Laboratorium der Verfasser der Zuckergehalt des Magens beim Pferd zu 1—3.5 pCt., beim Schwein zu 0.6—0.8 pCt. gefunden;

dazu kommen bedeutende Mengen von löslicher Stärke und Dextrin sowie 1—1.5 pCt. Milchsäure. Die von Verfasser bei Schwein und Pferd beobachtete zeitliche Folge der Eiweissverdauung auf die Amylumverdauung im Magen findet nach Ewald und Boas (*diese Berichte* XIX, 451, 843) auch beim Menschen statt. In verschiedenen Regionen des Magens ist je nach Bau und Function der Magenwand der Gehalt an Umwandlungsproducten der Nahrungsstoffe verschieden[1]).

Herter.

Ueber einige Ester der Salicylsäure und ihr Verhalten im Organismus, von M. Lesnik (*Arch. f. experim. Pathol.* 24, 167—179). Im Anschluss an Beobachtungen von Nencki über die Spaltung der Säureester (*diese Berichte* XIX, Ref. 609, dargestellt nach Nencki, *ibid.* XV, Ref. 579, XX, Ref. 351) machte Verfasser Untersuchungen über das Salol, welches nach Nencki im Organismus in Salicylsäure und Phenol gespalten wird. Die Fäulnissbacterien zerlegen dasselbe wie die Gewebe höherer Organismen; die Spaltung durch Speichel und Magensaft beruht nach Verfasser auf der Wirkung der darin enthaltenen organisirten Elemente[2]). Nach Ingestion von Salol war im menschlichen Harn Salicylursäure zu erwarten. Die durch basisches Bleiacetat erhaltene Fällung wurde durch kalte Salzsäure vom spec. Gewicht 1.12 zersetzt, mit Aether extrahirt, die aus dem Aetherextract abgeschiedenen Krystalle öfter unter Zusatz von Thierkohle aus heissem Wasser umkrystallisirt, mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, da Erwärmung auf 100° zersetzend wirkte. Die Substanz, welche bei 163° schmolz, gab mit Eisenchlorid violette Färbung; sie war in Wasser leichter löslich als Salicylursäure. Auch ergab die Analyse statt C 55.38, H 4.61, N 7.18 pCt. die Werthe C 56.21, H 5.12, N 6.55 pCt. Die erhaltenen Zahlen[3]) ent-

---

[1]) Vergl. *Arch. f. wiss. u. pr. Thierheilk.* 8, 395; 12, 126, 347; 13, 188; *Fortschritte der Medicin* 3, No. 18; 4, No. 11; Goldschmidt, *diese Berichte* XX, Ref. 231, 732.

[2]) Uebrigens wird Salol auch durch Methyl- und Aethylalkohol, besonders in der Wärme zerlegt, nach Tavel auch durch Agar-Agarlösung. Nur die bei der Spaltung entstehenden Producte bedingen die antiseptische Wirkung des Salols, welche nach Simanowski-Schoumoff durch Pankreas befördert wird; ein Pankreasinfus wird durch 1 pCt. Salol völlig aseptisch, ein salzsaures Magenschleimhautinfus nicht. — Auch das kohlensaure Phenol $(C_6H_5)_2CO_3$ wird nach Lesnik im Organismus zerlegt. Bei einer Versuchsperson, welche 1.8 g davon einnahm (mit vorübergehenden Beschwerden) liess sich reichlich Phenol aus dem Harn darstellen.

[3]) Aehnliche Werthe wurden für die Säuren erhalten, welche nach Ingestion von salicylsaurem Natron sowie von salicylsaurem β-Naphtol aus dem menschlichen Harn dargestellt wurden; für die in letzterem Fall er-

sprechen annähernd einer Verbindung von der Formel $C_{21}H_{22}N_2O_9$ ($2C_9H_9NO_4 + C_3H_4O$), welche entsteht, wenn 2 Moleküle Salicylursäure durch das Radical der Tartronsäure zusammengekettet werden.

Das Studium der Naphtolsalicylsäureester war durch das des α- und β-Naphtol vorbereitet (Lesnik und Nenoki, *diese Berichte* XIX, 1334). Der β-Naphtolester wurde bis zu 12 g von einer Versuchsperson ohne Schaden eingenommen. Im Harn fand sich Naphtolglycuronsäure neben Naphtolätherschwefelsäure[1]). Der Harn gab ferner Salicylsäurereaction, ebenso nach der Injection von salicylsaurem Thymol, α-Dioxynaphtalin und Hydrochinon. Herter.

Neue Untersuchungen über die Giftigkeit eiweisshaltiger Harne haben Joseph Teissier und Germain Roque (*Comptes rendus* **107**, 272—275) durch Injectionen an Kaninchen angestellt. Gabriel.

Analytische Chemie.

Ueber eine neue Bestimmungsmethode des Lithions mittels Fluoriden, von A. Carnot (*Compt. rend.* **107**, 237—240). Die Methode gründet sich darauf, dass Lithiumfluorid im Gegensatz zu den Alkalifluoriden schwerlöslich ist; so löst sich in einer Mischung gleicher Volumina Ammoniak und Wasser (bei Anwesenheit einer kleinen Menge Fluorammonium) nur $^1/_{3500}$ Th. Lithiumfluorid, dagegen mehr als $^1/_{70}$ Th. Natriumfluorid. Zur Bestimmung des Lithiums wird daher die zu untersuchende Lösung mit Fluorammonium und Ammoniak gefällt, die entstandene Fällung am nächsten Tage abfiltrirt, mit ammoniakhaltigem Fluorammonium ausgewaschen und als Lithiumsulfat bestimmt. Der durch Wägung gefundene Betrag ist für je 7 ccm Waschflüssigkeit um 2 mg LiCl zu erhöhen. Gabriel.

---

halteno Säure wurde das Baryumsalz leichter löslich gefunden als das der Salicylursäure, für welche übrigens der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt eines Präparates gut stimmte.

[1]) Nach Ingestion von Naphtalin konnte Verfasser bei Mensch und Hund α-Naphtolglycuronsäure aus dem Harn isoliren. Aus der dunklen Färbung, welche der Naphtalinharn beim Stehen an der Luft ebenso annimmt, wie der Naphtolharn schliesst derselbe auf die Gegenwart von Dioxynaphtalin. (Ueber die einschlägige Literatur vergl. *diese Berichte* XIX, 616.)

Ueber die Bestimmung des Lithiums in Quellwässern. Analyse zweier Quellen aus der Côte d'or, von A. Carnot (*Compt. rend.* **107**, 336—339). Um die geringen Mengen Lithions in Quellwässern nach der vorangehend geschilderten Methode zu bestimmen, scheidet man durch Eindampfen die meisten übrigen Bestandtheile (Ca, Fe, Li, SO_3, Ba etc.) ab, verdunstet darnach die verbliebene Lösung, bis ein Krystallpulver verbleibt, und extrahirt letzteres mit 90 procentigem Alkohol, wobei die Chloralkalien grösstentheils zurückbleiben. Die alkoholische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit einigen Tropfen Wasser und Salzsäure eingedampft, und dann mit Alkohol, schliesslich mit Alkohol-Aether extrahirt, wobei in das Extract alles Lithium neben wenig Alkali übergeht. — Ist Magnesium neben Lithion vorhanden, so fällt es unter den in voriger Abhandlung angegebenen Bedingungen mit dem Fluorlithium vollständig aus: man verwandelt alsdann die abfiltrirte Fällung in die Sulfate, wägt sie, bestimmt in ihnen das Magnesium und findet das Lithium aus der Differenz. — In zwei Quellen aus Maizières resp. Santenay wurde nach dieser Methode 0.024 resp. 0.031 Lithion in 1 L gefunden. Gabriel.

Ueber ein Verfahren zur Bestimmung und Trennung des Zinks, von J. Riban (*Compt. rend.* **107**, 341—343). Die Zinklösung wird mit Soda abgesättigt, bis eben eine Trübung entsteht, welche man durch einige Tropfen Salzsäure wieder löst; dann fügt man Natrium- oder Baryumdithionat hinzu, verdünnt soweit, dass auf 100 ccm höchstens 0.1 g Zink vorhanden ist, und leitet in der Kälte Schwefelwasserstoff hindurch: es fällt Schwefelzink aus und zwar als schweres, weisses Pulver, welches man bereits nach wenigen Augenblicken abfiltriren und mit warmem schwefelwasserstoffhaltigem Wasser auswaschen kann (das nach der üblichen Methode abgeschiedene Schwefelzink muss dagegen 24 Stunden stehen und ist schwer filtrirbar). Auf diese Weise kann man das Zink von den alkalischen Erden resp. den Alkalien, sowie von Eisen, Mangan etc. trennen. Gabriel.

Bemerkung über die Bestimmung des Stickstoffs im Pflanzenboden von Berthelot und André (*Compt. rend.* **107**, 207—209). Die Bestimmung des Stickstoffs in Erden bietet gar keine Schwierigkeit, wenn sie keine Nitrate enthalten; Verfasser empfehlen daher, die Erden vor der Stickstoffbestimmung mit 3—4 Th. kalten Wassers zu behandeln, wodurch die Nitrate völlig entfernt werden, während dabei vom »organischen« Stickstoff nur Spuren verloren gehen. Gabriel.

Ueber die Bestimmung des Gesammtstickstoffes in organischen Verbindungen, von P. Cazeneuve und L. Hugounenq (*Bull. soc. chim.* **49**, 900—901). Die Verfasser empfehlen den Apparat

von Dupré zum Auffangen des Stickstoffes bei Anwendung von Dumas Methode. Zur Verdrängung der in der Verbrennungsröhre befindlichen atmosphärischen Luft bedienen sie sich aber einer 15 cm langen Schicht von Mangancarbonat statt des Natriumbicarbonates oder des von Dupré empfohlenen, aus Marmor entwickelten Kohlensäurestromes. Das Mangancarbonat wird leicht trocken erhalten, seine Zersetzung wird an der Veränderung der Farbe erkannt und es ist unfähig, die frei gewordene Kohlensäure bei Unterbrechung des Erhitzens wieder zu absorbiren. Um die Luft zu entfernen wird die Verbrennungsröhre durch eine 12 cm lange passend gebogene Zwischenröhre mit einer Saugpumpe verbunden und zwischen der Pumpe und dem Verbindungsrohre ein Manometer eingeschaltet. Man pumpt dreimal völlig leer und entwickelt jedesmal Kohlensäure aus dem Mangancarbonat bis die Quecksilbersäule des Manometers völlig herabgesunken ist. Ohne die Entwicklung der Kohlensäure zu unterbrechen bringt man zuletzt die Verbrennungsröhre in Verbindung mit Dupré's Apparat und verfährt sodann wie gewöhnlich. Schertel.

Ueber die Bestimmung des Gesammtstickstoffes im Urin, von P. Cazeneuve und L. Hugounenq (*Bull. soc. chim.* **49**, 901). Der Gesammtstickstoff des Urins wird weder nach dem Verfahren von Will und Varrentrapp, noch nach demjenigen Kjeldahl's, sondern nur nach der Methode Dumas vollständig gefunden. Die Verfasser trocknen 5 ccm Urin mit 5 g wasserfreiem Gyps und 0.05 g Oxalsäure auf dem Wasserbade ein und verreiben die Masse innig mit 30 g Kupferoxyd. Schertel.

Ueber Aschenbestimmung, von F. A. Flückiger (*Zeitschr. anal. Chem.* **27**, 637—638). Im Hinblick auf das von Ludwig Reese (vergl. *diese Berichte* XXI, 486 Ref.) zur Veraschung schwer verbrennlicher Substanzen empfohlene Verfahren macht Flückiger darauf aufmerksam, dass es oft sehr vortheilhaft ist, wenn man die Veraschung in offener Schale vollendet, nachdem man die verkohlte Substanz durch Extraction mit Wasser von den Salzen befreit hat. F. Mylius.

Ueber die Bestimmung des Glycerins durch Oxydation, von Victor Planchon (*Compt. rend.* **107**, 246—247). Verfasser bestimmt Glycerin in der Weise, dass er es in saurer Lösung mit Permanganat oxydirt ($C_3H_8O_3 + 7\,O = 3\,CO_2 + 4\,H_2O$) und die entwickelte Kohlensäure wägt. Gabriel.

Was leisten die neueren Chininprüfungen? Versuche zu einer grundlegenden Bearbeitung der Frage, von W. Lenz (*Zeitschr. f. anal. Chemie* **27**, 549—631). Die für den Zweck eines Gutachtens ausgeführte äusserst sorgfältige und umfangreiche Arbeit

erstreckt sich zunächst auf die Feststellung der Identitätsconstanten der Chinaalkaloïde, des Schmelzpunktes und des specifischen Drehungsvermögens. Die Daten wurden, namentlich für das Chinin, mit ausserordentlicher Genauigkeit ermittelt; die Alkaloïde wurden dazu nach vielen verschiedenen Methoden dargestellt und wiederholt umkrystallisirt. Die hier verzeichneten Angaben über Schmelzpunkte beziehen sich auf das Normalthermometer der physikalisch-technischen Reichsanstalt. Die Bestimmung des (»berichtigten«) Schmelzpunktes geschah in dem Apparat von Roth (*diese Berichte* XIX, 1970). Aus zahlreichen Bestimmungen wurde das Mittel genommen: 1. Chinin schmilzt bei 172,8°; das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]D = \frac{10^4 \alpha}{L.\ p.\ d.}$ ist — 164.4° in Chloroformalkohol. 2. Hydrochinin; Schmp. 172.3°, specifisches Drehungsvermögen — 160.21°. 3. Cinchonidin; Schmp. 207.2°, specifisches Drehungsvermögen in Chloroformalkohol — 107.9°. 4. Chinidin (Conchinin) Schmp. 171.5°; specifisches Drehungsvermögen 269.7—274.7°. 5. Cinchonin; Schmp. 255.4°; specifisches Drehungsvermögen 239° 24′. Dann folgt eine auf zahlreiche Versuche gestützte kritische Besprechung der gebräuchlichen Methoden zur Prüfung des Chinins, deren Ergebniss mit den eigenen Worten des Verfassers im Folgenden zusammengefasst ist:

»I. Die Tetrasulfatprobe scheidet bei nicht weniger als 0.5 g Alkaloïd und nicht weniger als etwa 55 pCt. Cinchonidingehalt in geschickter Hand unter Anwendung von Eis- oder Schneekühlung stets fast reines Cinchonidin ab; die Ergebnisse sind unter Anwendung der von mir (Verf.) ermittelten Berichtigung ganz vorzügliche und stimmen unter den bezeichneten Voraussetzungen mit denen der optischen Prüfung in den Grenzen der wahrscheinlichen Fehler der letzteren überein.

II. Die Chromatprobe gab für dasselbe Chinin sehr schwankende Werthe; bei 5 Versuchen, welche im Mittel 7.64 pCt. Nebenalkaloïd abscheiden liessen, betrug der gefundene Mindestgehalt 6.77 pCt., der Meistgehalt 9.32 pCt. Die Zusammensetzung der zur Abscheidung gelangten Nebenalkaloïde schwankte erheblich. Da trotzdem diese Prüfungsweise die durchschnittlich grösste Ausbeute an Cinchonidin giebt und von Hydrochinin nur unbedeutend beeinflusst wird, so dürfte es sich empfehlen, auf Grundlage derselben ein verbessertes Verfahren auszuarbeiten. Zu Untersuchungen für den Handel eignet sich die Chromatprobe mit Rücksicht auf die grossen Schwankungen ihrer Ergebnisse zur Zeit nicht.

III. Die Oxalatprobe giebt für das gegenwärtig im Handel befindliche Chininsulfat bei Bestimmung der Nebenalkaloïde weitaus die geringste Ausbeute. Die Zusammensetzung der abgeschiedenen Nebenalkaloïde schwankt wie bei der Chromatprobe. Die Oxalat

probe besitzt dagegen den grossen Vorzug sehr gleichmässiger Ergebnisse und eignet sich aus diesem Grunde zur Anwendung im Handel und Verkehr, wobei freilich stets die Mängel des Verfahrens genügend zu berücksichtigen sein würden.

IV. Die Bisulfatprobe schwankt in ihren Ergebnissen sehr bedeutend. Nach den angeführten Versuchen muss dieselbe dahin abgeändert werden, dass das in den ätherischen Laugen vorhandene Alkaloïd gesammelt, nach Vereinigung mit den aus den alkalischen, wässrigen Flüssigkeiten durch Chloroform ausgeschüttelten Basen nochmals in Bisulfat übergeführt, und die Mutterlauge des letzteren wie bei der ersten Abscheidung der Nebenalkaloïde behandelt wird. Zweckmässig werden nicht 5 g, sondern 10 g Chininsulfat der Probe unterworfen. Die Ergebnisse der Bisulfatprobe, auch in der von mir (Verfasser) verbesserten Form, schwanken noch sehr, dagegen ist die Zusammensetzung der abgeschiedenen »Nebenalkaloïde« keine so schwankende, wie bei den anderen Arbeitsweisen.

V. Die Krystallisationsprobe theilt bei richtiger Ausführung die Vorzüge der Bisulfatprobe und wird durch die Gegenwart des Hydrochinins am wenigsten von allen Prüfungsweisen beeinflusst. Die Ausführung der Prüfung ist jedoch langwierig und fordert möglicherweise Wiederholungen, da man kein Anzeichen dafür hat, ob das betreffende Chininsulfat nun von seinem Cinchonidingehalt wirklich befreit sei.

VI. Das Hydrochinin muss durch Oxydation der sauren Lösung des Chininsulfates, nicht der vom Bisulfate abfiltrirten Mutterlauge, bestimmt werden. Ergebnisse ungenau.« Im Anhange wird auch die in die Pharmacopoe aufgenommene Ammoniakprobe in verbesserter Form besprochen. Mit Hilfe der genannten Methoden wurden verschiedene Proben von »reinem« Chininsulfat des Handels untersucht.

F. Mylius.

Beitrag zur Wachsuntersuchung, von Georg Buchner (*Chem. Ztg.* 12, 1276). Wachs, welches durch chemische Mittel gebleicht wurde, zeigt bei der Untersuchung nach Hübl's Verfahren eine höhere »Säurezahl« als das durch Sonnenlicht gebleichte oder das gelbe Wachs.

F. Mylius.

Zur Albuminbestimmung im Harn, von H. Schaumann (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 27, 635—636). Es wird empfohlen, das in üblicher Weise ausgefällte Eiweiss durch einen in einem ausgezogenen Glasrohr befindlichen Baumwollpfropf zu filtriren, es dort mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe zu waschen, später im Luftstrom bei 110° zu trocknen und innerhalb des Rohres zur Wägung zu bringen. »Filtriren und Trocknen des Albumincoagulins sind auf diese Weise in viel

kürzerer Zeit ausführbar, als wenn diese Verrichtungen mit Anwendung eines Papierfilters in der üblichen Weise vorgenommen werden.« F. Mylius.

Salicylsäure als Mittel zur Haltbarmachung von Titerflüssigkeiten, von Hugo Bornträger (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 27, 641 bis 642). Eine mit Salicylsäure versetzte Lösung von Natriumthiosulfat wurde in Zwischenräumen von 2—3 Tagen auf ihren jodometrischen Werth geprüft; die Lösung zeigte sich relativ haltbar, es geht jedoch aus den mitgetheilten Zahlen hervor, dass die Zersetzung nicht ganz verhindert wurde; in der Flüssigkeit schieden sich lange, weisse Fäden aus. F. Mylius.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 8. August 1888.

Apparate. J. G. Wiborgk in Stockholm. Verfahren und Apparat zur Bestimmung von Temperaturen und des Barometerstandes. (D. P. 43958 vom 20. Januar 1888, Kl. 42.) Der Apparat gestattet auf einer empirischen Skala die directe Messung des Temperaturunterschiedes zweier benachbarten Räume.

Metalloïde. L. Mond und Dr. G. Eschellmann in Northwich, England. Verfahren zur Darstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff oder Chlorammonium auf trockenem Wege. (D. P. 44109 vom 13. Januar 1888. Kl. 12.) Das bisherige Verfahren zur Darstellung von Chlor auf trockenem Wege mit Hülfe der obigen Körper besteht darin, dass man zunächst in der Wärme (bis 400° C.) Chlorwasserstoffgas oder Chlorammoniumdampf und Magnesia auf einander reagiren lässt, wobei sich einerseits Magnesiumchlorid bezw. Magnesiumoxychlorid bildet, und andererseits im ersten Falle Wasserdampf und im zweiten Falle Wasserdampf und Ammoniakgas entstehen. Das erhaltene Magnesiumchlorid bezw. Magnesiumoxychlorid wird sodann in trockenem Luftstrome auf noch höhere Temperatur (450—550° C.) erhitzt, wobei das Chlor vom Magnesium abgespalten und dieses zu

Magnesia oxydirt wird. Bei dieser Behandlung gelingt es niemals das Chlor auch nur annähernd frei von Chlorwasserstoff zu erhalten; vielmehr ist dasselbe immer mit einem Chlorwasserstoffgehalt verunreinigt, der zwischen 20—40 pCt. schwankt, indem bei der Reaction zwischen Magnesia und Chlorwasserstoffgas bezw. dampfförmigem Chlorammonium immer ein Theil des zugleich entstehenden Wassers von dem sich bildenden Magnesiumchlorid bezw. Magnesiumoxychlorid aufgenommen und festgehalten wird. Bei der darauf folgenden Behandlung mit Luft giebt dann dieser bisher unvermeidliche Wassergehalt die Veranlassung zur Rückbildung bezw. Bildung von Chlorwasserstoff. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes wird nach dem neuen Verfahren der Magnesia etwa 5—10 pCt. ihres Gewichtes Kalium- oder Natriumchlorid zugesetzt, mit denen die Magnesia unter Zusatz von etwas Pfeifenthon und Wasser als Bindemittel in Form von Ziegeln, Brocken oder Kugeln gebracht wird. An Stelle der fertigen Alkalichloride finden auch solche Alkaliverbindungen Verwendung, welche durch den Process zunächst erst in die Chloride übergeführt werden, wie die Hydroxyde, Carbonate, Silicate, Aluminate, Bromide, Jodide oder Fluoride. Die Chloride sollen die Aufnahme von Wasser seitens des Magnesiumchlorids bezw. Oxychlorids verhindern, so dass, nachdem sämmtliche Magnesia durch Ueberleiten von Chlorwasserstoff oder Chlorammonium in Chlorid bezw. Oxychlorid umgewandelt ist, bei nunmehriger Erhöhung der Temperatur und gleichzeitigem Durchleiten trockener Luft, reines chlorwasserstoffreies Chlor unter Rückbildung der Magnesia abgespalten wird. — Um die Darstellung des Chlors aus Chlorwasserstoff auf dem beschriebenen Wege continuirlich zu gestalten, leitet man über das beschriebene Gemisch von Magnesia und fixem Alkalichlorid bei einer Temperatur von 450—550° C. ein Gemenge von Salzsäuregas und Luft in denselben Verhältnissen und unter Anwendung derselben Apparate, wie sie in dem bekannten Chlorprocesse von Deacon angewendet werden.

Soda. E. W. Parnell und J. Simpson in Liverpool, England. Neuerung bei dem durch Patent 33255[1]) geschützten Verfahren zur Gewinnung von Schwefelwasserstoff. (D. P. 43907 vom 3. December 1887, Kl. 75.) Nach dem unter No. 33255 den Erfindern bereits patentirten Verfahren wird der Rückstand des Leblanc-Sodaprocesses mit Chlorammoniumlauge aus dem Ammoniak-Sodaprocesse erhitzt, wobei sich neben Chlorcalcium Schwefelammonium bildet, welches an Stelle von Ammoniak in dem Ammoniak-Sodaprocesse dient. Falls nun je nach

[1]) Diese Berichte XVIII, 3, 687.

Lage der Fabrik die Beschaffung von Leblanc-Sodarückständen unthunlich ist, wird nach dem gegenwärtigen neuen Patente statt derselben Calcium- oder Baryumsulfid angewandt, welches man in bekannter Weise aus Gyps oder Schwerspath durch Glühen mittelst Kohle darstellt.

Metalle. N. de Benardos in St. Petersburg. Verfahren und Apparat zur Verhinderung des Abfliessens des mittelst elektrischen Lichtbogens an der Verbindungsstelle geschmolzenen Metalles. (D. P. 43650 vom 23. September 1887, Kl. 49.) Die zu bearbeitende Stelle des Arbeitsstückes wird mit passend geformten Stücken eines schwer oder gar nicht schmelzbaren Materiales, z. B. Graphit oder Koks, umbaut, welche Stoffe zugleich in Folge ihrer elektrischen Leitungsfähigkeit gleiche elektrische Polarität mit dem geschmolzenen Metalle anzunehmen im Stande sind.

J. Hansen in Helsingör. Kupolofen. (D. P. 43898 vom 15. Juli 1887, Kl. 18.) Die aus dem Schlackenbehälter abziehenden Gase umspülen zunächst das die Gebläseluft zuführende Rohr, um dieselbe vorzuwärmen, und treten mit derselben gemeinschaftlich in den Schmelzraum.

Alkalien. G. Tauber in Dresden. Verfahren zur Darstellung von Natrium-Ammoniumsulfit, Natriumsulfit und Natriumhydroxyd. (D. P. 43921 vom 11. September 1887, Kl. 75.) Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, dass ein Doppelsalz von Natriumsulfit und Ammoniumsulfit im Verhältniss der früher sogenannten anderthalbfach sauren Salze, nämlich $2Na_2SO_3 + 2NH_4HSO_3 - H_2O = 2Na_2SO_3,(NH_4)_2S_2O_5$, in Verbindung mit 10 Mol. Krystallwasser sich bei hinreichender Concentration überall da ausscheidet, wo seine Bestandtheile, gleichgiltig in welcher Verbindungsform, ob als Sulfite, Bisulfite oder theilweise als Chloride, zusammentreffen. Um nun diese Reaction zur Darstellung von Natriumsulfit oder selbst Natronhydrat aus Chlornatrium zu benutzen, leitet man in die Lösung des letzteren unter Abkühlung Ammoniakgas und schweflige Säure bis zur eben beginnenden sauren Reaction ein, scheidet das ausfallende Doppelsulfit mittelt Centrifuge ab und erhitzt es auf 110°. Hierbei entweicht das Ammonsulfit unter Zerfall in Ammoniak und schweflige Säure, welche Stoffe wieder benutzt werden. Aus dem Natriumsulfit bildet sich durch Kochen mit Kalkhydrat Natronhydrat neben unlöslichem Calciumsulfit. Auch kann das Doppelsulfit direct mit Kalkhydrat zur Bildung von Calciumsulfit und Natronlauge erhitzt werden, wobei das Ammoniak entweicht.

Schliephacke in Hannover und H. Riemann in Linden. Verfahren zur Abscheidung von Chlormagnesium aus Roh-

carnallitlösungen und Abfallaugen der Chlorkaliumfabrication. (D. P. 43922 vom 18. September 1887, Kl. 75.) Das Chlormagnesium, welches im Carnallit oder in den Abfalllaugen enthalten ist, setzt man durch Zusatz von Kaliumsilicat in Chlorkalium und unlösliches Magnesiumsilicat um, so dass die filtrirte Lösung dann nur Chlorkalium enthält. Um das erforderliche Kaliumsilicat herzustellen, soll man Feldspath oder Granit mit Rohcarnallit in einem Schachtofen schmelzen, wobei unter Entweichen von Salzsäure eine leichtflüssige Schmelze von Doppelsilicaten von Aluminium, Kalium und Magnesium entsteht und gleichzeitig das Kalium des Feldspaths oder Granits nutzbar gemacht wird. Die Schmelze wird zur Zerkleinerung wie die Schlacken der Hochöfen in dünnem Strahl in Wasser einlaufen gelassen und ausgelaugt, wobei nur Kaliumsilicat gelöst wird.

Brenn- und Leuchtstoffe. J. Belou in Paris. Verfahren zur Darstellung von reinem Wasserstoffgas. (D. P. 43989 vom 16. Juni 1887, Kl. 26.) Das Verfahren besteht in der Zersetzung von Wasserdampf durch glühendes Eisen mit darauf folgender Reduction des gebildeten Eisenoxyds durch Kohlenstaub. Bei Ausführung des Verfahrens wird der Wasserdampf in eine Anzahl von Retorten geleitet, welche in einem gemeinschaftlichen Ofen sammt ihrem Inhalt — eisernen Stangen oder Röhren — auf Rothgluth erhitzt sind; der gebildete Wasserstoff wird durch ein gemeinschaftliches Abzugsrohr abgeleitet. Sobald das Eisen in den Retorten stark oxydirt ist, wird in die Zwischenräume der eisernen Röhren und Stäbe in denselben Kohlenstaub eingeführt, welcher das Eisenoxyd unter Bildung von Kohlensäure und Kohlenoxyd, die in den Verbrennungsraum des Ofens geleitet werden, reducirt. Auf diese Weise findet abwechselnd die Erzeugung von Wasserstoff und die Reduction des Eisenoxyds statt.

G. Recknagel in Passau. Trockenapparat für Braunkohlen. (D. P. 43873 vom 21. September 1887, Kl. 10.) Der Apparat besteht aus zwei Cylindermänteln, welche bis zu $^4/_5$ ihrer Höhe mit gleichmässig vertheilten Löchern versehen sind. In der Längsachse jedes Cylinders befindet sich je ein weites perforirtes Rohr; in den Zwischenraum zwischen Rohr und Mantel werden die nassen Kohlen eingebracht, während von oben und unten warme Luft mittelst eines Ventilators in das mittlere Rohr eingeblasen wird. Die Kohlen sintern während des Trocknens zusammen, es würden daher die oberen Oeffnungen des centralen Rohres frei werden; um dies zu verhindern, gleitet eine mittelst Armen auf den Kohlen ruhende Coulisse im Innern des centralen Rohres mit dem Sinken der Kohlen herab und verschliesst so die von Kohlen aussen entblössten Oeffnungen.

J. Pintsch in Berlin. Bunsenbrenner für Gasglühlichtbeleuchtung. (D. P. 43991 vom 18. August 1887, Kl. 26.) Um das durch Explosionen in der Flamme bedingte Geräusch zu vermeiden, ist in oder oberhalb der Brennermündung ein konoïdischer Körper angeordnet. Ferner ist um denselben herum eine Kapsel auf den Brenner aufgesetzt, über welche das untere Ende des schlauchförmigen an einem Gestell aufgehängten bekannten Glühkörpers gezogen wird, wodurch die richtige Lage des letzteren zur heissesten Zone der Flamme gesichert wird.

J. Knapp in New-Orleans, V. St. A. Apparat zur Erzeugung intensiver Hitze und künstlichen Lichtes. (D. P. 43940 vom 7. Juli 1887, Kl. 49.) Der Apparat gestattet die aus brennendem Wasserstoff oder Leuchtgas bestehende Leucht- oder Heizflamme mit beliebigen Mengen Stickoxydulgas aus einer an den Apparat angeschlossenen, mit diesem comprimirten Gase gefüllten Flasche zu speisen.

P. Dronier in Paris. Neuerung an Magnesiumlampen. (D. P. 43818 vom 28. September 1887, Kl. 4.) Um an Magnesiumlampen zu verhindern, dass der Magnesiafaden vermöge seines Eigengewichtes herabfalle und dadurch das Licht erlösche, wird unterhalb der Flamme ein Topf angebracht, welcher entweder eine Flüssigkeit, in der die Magnesia schwimmt, wie Wasser oder dergl., oder eine solche enthält, welche den Magnesiafaden sofort auflöst, wie Salzsäure oder dergl.

C. Auer von Welsbach in Wien. Leuchtkörper für Incandescenzgasbrenner. (D. P. 44016 vom 20. Januar 1887, II. Zusatz zum Patent 39162[1]) vom 23. September 1885, Kl. 26.) Die durch die Patente 39162 und 41945[2]) bekannt gewordenen Glühkörper für Leuchtzwecke werden regenerirt, indem sie mit einer neuen Schicht des Glühmaterials überzogen werden. Zu dem Zwecke wird in den Cylinder der Lampe oben ein Tropfgefäss angebracht, aus welchem durch ein elastisches siebartiges Plättchen die Imprägnirungsflüssigkeit auf den Glühkörper übertragen wird.

R. H. Haack in Rheydt. Apparat zum automatischen Schliessen von Leuchtgaszuleitungsröhren zu beliebiger Zeit. (D. P. 44009 vom 25. November 1887, Kl. 26.) In dem Gehäuse des Hahnes des Gaszuleitungsrohres befindet sich ein Ventil, welches durch eine Feder offen gehalten wird. Wird letztere durch

---

[1]) Diese Berichte XX, 3, 406.
[2]) Diese Berichte XXI, 3, 210.

ein Uhrwerk ausgelöst, so ziehen zwei starke Federn das Ventil vor die Hahnöffnung und verschliessen auf diese Weise die Gaszuleitung.

Farbstoffe. A. F. Poirrier und D. A. Rosenstiehl in Paris. Verfahren zur Darstellung von gelben, orangen und rothen Farbstoffen aus Azoxyanilin und Azoxytoluidin. (D. P. 44045 vom 27. Juli 1887, Kl. 22.) Azoxyanilin und Azoxytoluidin werden aus Metanitranilin bezw. aus dem im reinen Zustande bei 107° schmelzenden Nitrotoluidin gewonnen; welcher von diesen beiden letztgenannten Körpern auch als Rohstoff angewendet wird, immer besteht das Verfahren darin, den betreffenden Stoff in alkalischer Flüssigkeit zu reduciren, das erhaltene Product der Wirkung der salpetrigen Säure zu unterwerfen und das Azoxyderivat mit gewissen Stoffen, wie z. B. den Phenolen, den Oxyphenolen, den primären, secundären und tertiären Aminen, den Diaminen oder deren Sulfo- und Carboxylderivaten, zu Farbstoffen zu combiniren. Als Beispiel diene die Darstellung des Farbstoffs aus Azoxyanilin und α-Naphtolsulfosäure: 13.4 kg Metanitranilin werden in 1100 L kochenden Wassers gelöst. In diese Lösung schüttet man 144 kg Aetznatronlauge von 36° B., erhitzt die Lösung bis zum Siedepunkt und fügt derselben nach und nach und vorsichtig 19 kg Zinkstaub hinzu. Es scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, welcher das Reductionsproduct in fast reinem Zustande ist und welches durch einfache Umkrystallisation in mit Salzsäure gemischtem Wasser gereinigt wird. 10.6 kg desselben werden in 25 kg Salzsäure von 20° B. und 600 L Wasser gelöst. Der abgekühlten Lösung wird nach und nach eine Lösung von 9.6 kg Natriumnitrit in der dreifachen Menge Wasser hinzugefügt. Die nunmehr das Azoxyanilin enthaltende Flüssigkeit wird mit 22.5 kg α-Naphtolsulfosäure und 10 kg Natriumcarbonat, in 2000 L Wasser gelöst, vermischt. Der mit Kochsalz gefällte Farbstoff färbt blauroth und ist in Wasser hinreichend löslich. — Ausser diesem Farbstoff beschreibt die Patentschrift noch diejenigen des Azoxylanilins bezw. Azoxytoluidins mit β-Naphtolsulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure, Resorcin, Naphtionsäure, β-Naphtylaminsulfosäure, α-Naphtylamin und m-Toluylendiamin. Sämmtliche Farbstoffe, von gelber bis rother Farbe, färben nicht gebeizte Baumwolle im alkalischen Bade, Wolle im neutralen, alkalischen oder sauren Bade und Baumwolle und Wolle im gebeizten Zustande.

Leipziger Anilin-Fabrik Beyer & Kegel in Lindenau-Leipzig. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus der Tetrazoverbindung der Metadiamidodiphensäure. (D. P. 44089 vom 26. Februar 1887. Zusatz zum Patent 41819 [1]) vom 5. October 1886, Kl. 22.) Der nach Bei-

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 120.

spiel II des Haupt-Patentes erhaltene congorothähnliche Naphtionsäurefarbstoff lässt sich weiter diazotiren und die Tetrazoverbindung durch Kochen mit Wasser in den Farbstoff der α-Naphtol-α-monosulfosäure umwandeln, im Sinne des Patentes 28820[1]). Man erhält einen blaurothen, auf Wolle im sauren Bade anziehenden Farbstoff. Bei Ausführung des Verfahrens wird der aus 10 kg Metadiamidodiphensäure und Naphtionsäure erhaltene Farbstoff in Wasser gelöst, durch Eiszusatz auf 5° gekühlt und mit 16.5 kg Salzsäure gefällt. Die voluminös ausgeschiedene Farbstoffsäure wird mit Leichtigkeit durch eine Lösung von 5.2 kg Nitrit diazotirt. Nach 5 bis 6stündigem Stehen wird aufgekocht, ammonikalisch gemacht und ausgesalzen. — Ersetzt man im Beispiel III des Haupt-Patentes das Diphenylamin durch die äquivalente Menge einer tertiären Base, wie z. B. Dimethylanilin, so entstehen Baumwolle im alkalischen Bade gelbroth färbende Farbstoffe. Die Reaction tritt hier nicht so heftig ein und kann ohne Kühlung vorgenommen werden. — Wird im Beispiel I des Haupt-Patentes das naphtoldisulfosaure Natron durch die äquivalente Menge salicylsauren Natrons ersetzt, so entsteht ein Baumwolle im alkalischen Bade gelbfärbender Farbstoff.

Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel in Lindenau-Leipzig. Verfahren zur Darstellung eines gelbrothen Baumwollenfarbstoffs aus der Tetrazoverbingung der Metadiamidodiphensäure und Resorcin. (D. P. 44161 vom 24. Juni 1887. II. Zusatz zum Patent 41819 vom 5. October 1886, Kl. 22; siehe vorstehend.) 10 kg Metadiamidodiphensäure werden, wie bekannt, diazotirt (Beispiel I, Patent 41819) und in eine Lösung von 8.2 kg Resorcin und 20 kg Soda in 100 L Wasser einlaufen gelassen. — Es entsteht eine schwarz dunkelrothe Lösung, aus welcher sich der Farbstoff durch Aussalzen abscheiden lässt.

Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung einer neuen Disulfosäure des β-Naphtols. (D. P. 44079 vom 15. März 1887, Kl. 22.) Die in dem Patent 42112[2]) beschriebene neue β-Naphtolmonosulfosäure F geht bei weiterem Sulfuriren in eine neue Disulfosäure über, β-Naphtol-δ-disulfosäure genannt. Die Darstellung derselben geschieht auf folgende Weise: 50 kg F-naphtolmonosulfosaures Natron werden in 100 kg 66 procentiger Schwefelsäure von 120 bis 140° C. eingetragen und die Temperatur so lange auf ca. 120° gehalten, bis eine Probe des Reactionsgemisches mit Diazonaphtalin ein Bordeauxroth liefert, welches blaustichiger als das bekannte Bordeaux B färbt. Die Operation

[1]) Diese Berichte XVII, 3, 545.
[2]) Diese Berichte XXI, 3, 117.

dauert etwa 12 Stunden. Statt der 66procentigen Schwefelsäure können schwächere Säuren verwendet werden. Bei Anwendung rauchender Schwefelsäure und ähnlich wirkender Sulfurirungsmittel (Pyrosulfat etc.) ist die Temperatur etwas niedriger zu halten und die Sulfurirung schneller beendet. Die mit Wasser verdünnte Schmelze wird mit Kalk abgestumpft, abfiltrirt und im Filtrat das Kalksalz mittelst Soda in das Natriumsalz verwandelt. Letzteres ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Die wässerige Lösung desselben fluorescirt grün. Man kann die Lösung unmittelbar zur Darstellung von Azofarbstoffen verwenden. Zur Reindarstellung bedient man sich am besten des Baryumsalzes, welches in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich ist. Man versetzt die Lösung des Natriumsalzes mit einer Lösung einer äquivalenten Menge Chlorbaryum, erhitzt zum Sieden und filtrirt das ausgeschiedene gelblich weisse Barytsalz ab. Die Säuren des Patentes 3229[1]) entstehen beim Sulfuriren der F-Säure nicht. Gegenüber der R-Säure des Patentes 3229 weist die δ-Säure dieselben Unterschiede auf wie die F-naphtolmonosulfosäure gegenüber der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure. — Mit Diazonaphtalin und δ-Säure z. B. erhält man einen violetten, krystallinischen Niederschlag, während Diazonaphtalin mit R-Säure einen braunrothen, voluminösen Niederschlag liefert. — Die sogenannte G-Säure des Patentes 3229 (in reinem Zustande γ-Säure) vereinigt sich mit Diazonaphtalin bekanntlich in wässeriger Lösung nicht. — Ferner ist das Baryumsalz der δ-Säure in der 185fachen Menge kochenden Wassers löslich und krystallisirt in kleinen Prismen von der Zusammensetzung: $C_{10}H_5 . OH . (SO_3)_2 . Ba + 2^1/_2 H_2O$, während das Baryumsalz der R-Saure sich in 12 Theilen kochenden Wassers löst und mit $6 H_2O$ krystallisirt. — Die δ-Säure vereinigt sich mit Diazoverbindungen zu einer Reihe werthvoller Azofarbstoffe, deren Farbtöne bläulicher und reiner als diejenigen der entsprechenden R-Farbstoffe des Patentes 3229 sind.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von tetraalkylirten Diamidobenzophenonen. (D. P. 44077 vom 27. October 1887, Kl. 22. II. Zusatz-Patent zu No. 41751[2]) vom 10. April 1887; vgl. I. Zusatz 42853[3]).) Aehnlich wie die Dialkylamidobenzophenone aus den mono- und disubstituirten Amiden der Benzoesäure lassen sich auch die Tetraalkyldiamidobenzophenone aus den mono- und disubstituirten

---

[1]) Diese Berichte XII, 1, 144.
[2]) Diese Berichte XXI, 3, 73.
[3]) Diese Berichte XXI, 3, 270.

Amiden der Dialkylamidobenzoësäuren darstellen. — Die substituirten Amide der Dialkylamidobenzoesäuren lassen sich am einfachsten durch Einwirkung primärer oder secundärer Amine auf die Chloride der betreffenden Säure gewinnen. Die monosubstituirten Amide können auch durch Erhitzen eines primären Amins mit der Dialkylamidobenzoesäure und die disubstituirten auch durch Erhitzen des sogenannten Harnstoffchlorids einer secundären Base mit einem tertiären Amin in Gegenwart von Chlorzink erhalten werden. — Die Dialkylamidobenzamide werden durch Erhitzen mit Phosphorchlorid oder -oxychlorid in ihre Chloride übergeführt. Dieselben sind gelbe bis rothe metallglänzende Körper, die sich in ihren Lösungen besonders beim Erwärmen unter Rückbildung des Benzokörpers leicht zersetzen. — Durch Condensation dieser Chloride mit tertiären Basen wie Dimethylanilin, Diäthylanilin und Methyldiphenylamin und Zersetzung der erhaltenen Condensationsproducte mit verdünnten Säuren oder Alkalien werden alsdann die tetraalkylirten Diamidobenzophenone gewonnen. Die Condensation der Chloride mit den genannten Basen vollzieht sich gewöhnlich bei Wasserbadtemperatur, vortheilhafter jedoch wird sie mit der Chloridschmelze zu einer Operation vereinigt, indem man auf eine Mischung des substituirten Benzamids mit der tertiären Base Phosphoroxychlorid oder dessen Ersatzmittel bei 100° einwirken lässt. — Die Schmelzen der Condensationsproducte sind äusserlich den obigen Chloridschmelzen sehr ähnlich. — Die Lösungen färben gebeizte Baumwolle gelborange bis braun und carminroth, doch sind die darin enthaltenen Farbstoffe unbeständig. — Verdünnte Säuren bewirken bei den Condensationsproducten der mono- und disubstituirten Dialkylamidobenzamide die Spaltung in Ketone und primäres und secundäres Amin. Gegen fixe Alkalien und Ammoniak sind die Condensationsproducte der monosubstituirten Amide beständig. Die Condensationsproducte der disubstituirten Amide werden durch fixe Alkalien ebenfalls unter Bildung von Ketonen zerlegt, während Ammoniak an Stelle des abgespaltenen secundären Amins tritt und auf diese Weise Ketonamin erzeugt. — Von den Chloriden der mono- und disubstituirten Dialkylamidobenzamide wurden in oben angegebener Weise dargestellt: die Chloride von Dimethylamidobenzo-Anilid, -*o*-Toluidid, -*p*-Toluidid, -*m*-Xylidid, -*p*-Dimethylphenylendiamin, -*m*-Phenylendiamin, -Benzidin, -*α*-Naphtylamin, -*β*-Naphtylamin; Diäthylamidobenzo-Anilid, -*o*-Toluidid, -*p*-Toluidid, -*α*- und *β*-Naphtylamin; ferner die Chloride von *Dimethylamidobenzo-Methylanilin*, -Aethylanilin, -Diphenylamin, -α-Phenylnaphtylamin, -*β*-Phenylnaphtylamin; Diäthylamidobenzo-Methylanilin, -Aethylanilin, -Diphenylamin. — Aus diesen wurden durch Condensation mit Dimethyl-, Diäthyl-

anilin, Methyldiphenylamin folgende Ketone gewonnen: Tetramethyldiamidobenzophenon (Schmp. 173—174°), Tetraäthyldiamidobenzophenon (Schmp. 95°), Dimethyldiäthyldiamidobenzophenon (Schmp. 94°) und Dimethylmethylphenyldiamidobenzophenon (Schmp. 141—142° C.).

Färberei. P. Jander in Neu-Weissensee und A. Weinstein in Berlin. Neuerung beim Färben von Gegenständen aus Horn, insbesondere Hornknöpfen, zur Herstellung mehrfarbiger Muster. (D. P. 43476 vom 13. August 1887, Kl. 39.) Den Theerfarbstoffen, durch welche die Musterung auf den bereits mit einer Untergrundfarbe versehenen Knöpfen erzeugt werden soll, wird concentrirte Salzsäure und zweckmässig auch etwas Glycerin zugesetzt, um zu bewirken, dass die Musterfarbe in die Hornmasse eindringt und die Grundfarbe verdrängt, so dass die neu aufgetragene Farbe scharf und deutlich hervortritt, sowie um das Auslaufen der Farbe zu verhindern.

Fettindustrie. H. de Groussilliers in Potsdam. Abscheidung der theerigen Substanzen aus der Abfallschwefelsäure der Petroleum-, Paraffin- und Theer-Industrie. (D. P. 43900 vom 2. September 1887, Kl. 23.) Die Abfallschwefelsäure wird mit zur Bildung von Bisulfat genügenden Mengen Kaliumsulfat versetzt, erhitzt und abgedampft. Hierbei scheiden sich zu einem gewissen Zeitpunkt die Verunreinigungen der Säure als dicker Theer ab, welcher von dem flüssigen Bisulfat leicht durch Abschöpfen oder durch Ablassen des Bisulfates getrennt werden kann. Das letztere wird noch behufs Austreibung des Krystallwassers in einem Flammofen erhitzt, wobei sich auch die noch vorhandenen letzten Spuren Theer verflüchtigen. Durch Zusatz eines specifisch schwereren Salzes, z. B. Magnesiumsulfat, kann man die Abscheidung des Theeres befördern.

Gährungsgewerbe. F. Hochmuth in Dresden. Malzwender mit drehbaren Schaufeln. (D. P. 43549 vom 20. April 1887, Kl. 6.) Auf den Armen des Malzwenders sind mit zwei Zapfen versehene Hülsen lose aufgesteckt, welche, sobald die Arme eine schräge Stellung nach unten einnehmen, bis an die Schaufeln des Malzwenders herabrutschen, wobei der eine Zapfen der betr. Hülse bei der nunmehr folgenden Aufwärtsbewegung die fast rechtwinklig gebogene Schaufel in für das Wenden besonders geeigneter Stellung festhält. Erreicht bei der fortschreitenden Rotation der Arm eine schräge Lage nach oben, so rutscht die Hülse durch ihr Eigengewicht wieder an dem Arm herunter nach der Welle zu, dabei die Schaufel wieder freigebend, welche erst wieder beim Aufsteigen des Armes fixirt wird.

K. T. Petrovitsch in Ueckendorf bei Gelsenkirchen. Apparat zum Heben der Bierhefe aus Gährbottichen. (D. P. 43685 vom 25. August 1887, Kl. 6.) Ein Schaufelrad wird mittelst einer verticalen Welle längs des Bodens des Bottichs in horizontaler Ebene herumgeführt und schüttet aus seinen Schaufeln, die nach innen einen Auslauf haben, die darin aufgenommene Hefe in eine im Innern des Schaufelrades nicht drehbar angebrachte, oben mit Schlitz versehene Rinne, aus welcher die Hefe mechanisch entfernt wird.

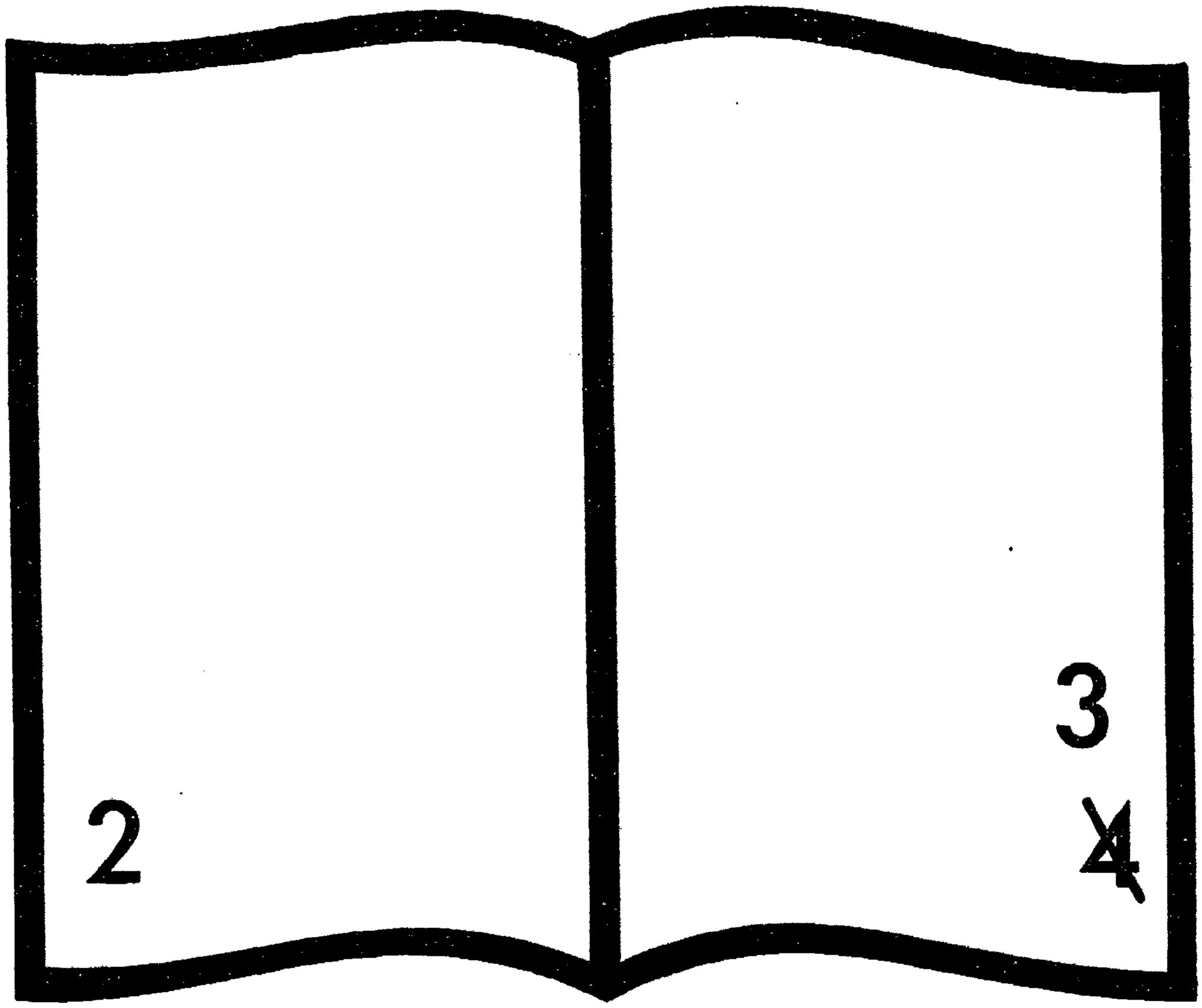
H. Beckmann in Schützenstrasse bei Solingen. Verfahren zur Klärung des Bieres auf dem Lagerfasse ohne Späne. (D. P. 44011 vom 7. December 1887, Kl. 6.) Die Klärung des Bieres wird ohne Späne mit Hülfe von Tüchern vorgenommen; dieselben werden entweder von vorn nach hinten abfallend oder wagerecht und mit in ihrer Mitte befindlichen Oeffnungen versehen in den Lagerfässern stufenweise angeordnet. Auf den Boden der Fässer werden Matten gelegt.

Nahrungs- und Genussmittel. H. Deininger in Berlin und Clara Loesewitz in Südende. Verfahren zur Herstellung von Kaffeeextract. (D. P. 43816 vom 9. October 1887, Kl. 53.) Die rohen zerkleinerten Kaffeebohnen werden vermittelst geeigneter Lösungsmittel z. B. Petroleumäther entfettet und mit Wasser extrahirt. Der Auszug wird behufs Neutralisation und Fällung des Dextrins und der Eiweissstoffe mit Kalk-, Magnesia- oder Strontianhydrat oder deren Saccharaten behandelt, filtrirt und zur Trockene eingedampft. Das so erhaltene Extract wird bei einer sich bis 220° C. steigernden Temperatur der trockenen Destillation unterworfen. Die entstandenen Dämpfe, welche das Aroma des Kaffees enthalten, werden von Chlorcalcium aufgesaugt, sodann daraus wieder extrahirt und schliesslich mit dem gerösteten und durch Extraction und Eindampfen von zersetzten Salzen der alkalischen Erden befreiten Kaffeeextract vereinigt.

Photographie. G. Braun in Berlin. Neuerung an Absetzcentrifugen für photographische und chemische Zwecke. (D. P. 43693 vom 8. November 1887, Kl. 12.) Zum Klären trüber Flüssigkeiten oder zur Gewinnung von suspendirten Niederschlägen, z. B. von Bromsilber aus Gelatine-Emulsion, gab es bisher keine Trommel, welche sowohl der chemischen Wirkung der in saurer Lösung befindlichen Silbersalze, als auch den mechanischen Angriffen, welchen die Trommelwand beim Auskratzen des unter dem Einfluss der Centrifugalkraft sich fest anlegenden Niederschlages ausgesetzt

ist, widerstand. Diese Uebelstände werden dadurch beseitigt, dass die Centrifugirung in einem Sack aus biegsamen Stoff, elastischem Gummi oder dergleichen vorgenommen wird. Solcher Sack wird in die aus beliebigem Metall hergestellte Trommel eingesetzt, die Trommel in Rotation versetzt und nun verfahren, als ob kein Sack vorhanden wäre. Nach Beendigung des Centrifugirens wird der Gummisack mit dem Niederschlag herausgehoben. Der Rest klarer Flüssigkeit wird entweder vorher ausgehebert oder mit herausgehoben und dann abgegossen.

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


2
3
4

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber das irdische Spectrum an hochgelegenen Beobachtungsorten und im besonderen über das Spectrum des Sauerstoffs, von Janssen (*Compt. rend.* **107**, 672—677). Dass die dem Sauerstoff zugeschriebene Banden und Streifen im Sonnenspectrum irdischen Ursprungs sind, d. h. durch Atomsphäre hervorgerufen werden und also im Sonnenlicht vor dem Eintritt in die Atmosphäre fehlen, hat Verf. durch Spectralbeobachtungen auf der 3000 m hohen Montblancstation Grands Mulets nachgewiesen. Die Versuche ergaben nämlich, dass in dieser Höhe die Bande des Sauerstoffs im Roth, Gelb und Blau vollständig verschwunden, der Streifen *B* und *α* sehr abgeschwächt und der Streifen *A* kaum sichtbar ist. Gabriel.

Ueber die elektrolytische Entstehung des Wasserstoffsuperoxyds in der Kathode, von Moritz Traube (*Sitzungsber. d. Akad. in Berlin* **50**, 1041—1050). Der Verfasser vertritt bekanntlich die Ansicht, dass das Wasserstoffsuperoxyd nicht durch Oxydation des Wassers, sondern durch Verbindung des molecularen Sauerstoffs mit Wasserstoff entsteht; in secundärer Reaction wird dabei Wasser erzeugt: I. $H_2 + O_2 = H_2O_2$. II. $H_2O_2 + H_2 = 2H_2O$. Der directe Beweis dafür, dass die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds der des Wassers vorangeht, wird in der vorliegenden Abhandlung erbracht; dies geschieht durch ein genaues Studium der Bildung des Wasserstoffsuperoxyds bei der Elektrolyse. Als Elektrolyt diente 0.92 procentige Schwefelsäure; die Flüssigkeit an der Kathode betrug 30 ccm und befand sich in einer durch Pergamentpapier geschlossenen Glasröhre; die negative Elektrode bestand aus 2.5—3 m amalgamirtem Golddraht von 0.3 mm Dicke; durch die Flüssigkeit an der Anode wurde ein starker Luftstrom getrieben (30 Liter in der Stunde); die Wasserstoffentwicklung darf nicht mehr als höchstens 4 ccm in der Stunde betragen. Traube hat nun gefunden, dass bei dieser Anordnung

die ganze Menge des entstehenden Wasserstoffs in Wasserstoffsuperoxyd übergeht. Ein Gewichtstheil Wasserstoff giebt nahezu die siebzehnfache Menge Superoxyd als primäres Verbrennungsproduct an der Kathode. Dieser quantitative Verlauf erfolgt jedoch nur, wenn der Versuch nicht länger als 2 Stunden dauert; bei längerer Dauer macht sich der Eintritt des zweiten Processes, die Bildung von Wasser bemerkbar, und zwar um so mehr, je mehr Wasserstoffsuperoxyd sich bereits angesammelt hat. Wenn der Gehalt der Flüssigkeit auf 2.61 mg Superoxyd in 1 ccm gestiegen ist, tritt eine Vermehrung bei fortgesetzter Elektrolyse nicht mehr ein; es hat sich ein Gleichgewichtszustand hergestellt, bei welchem gerade so viel Superoxyd reducirt als neu gebildet wird. Elektroden aus Platin oder Silber haben sich nicht bewährt. Von den Edelmetallen kommt dem Quecksilber die Eigenschaft, die Reduction des Wasserstoffsuperoxyds zu verzögern, in besonders hohem Grade zu. Die Wirksamkeit der Kathode hängt auch wesentlich von der Grösse ihrer Oberfläche ab; ist der Draht nur 0.003 m lang, so erhält man keine Spur des Superoxyds. Wasserstoffsuperoxyd entsteht auch beim Schütteln von Wasserstoff und Luft mit Wasser bei Gegenwart von Platindraht in geschlossener Flasche. Dass es auch bei der Verbrennung von Wasserstoff in der Glühhitze, sowie bei der langsamen Verbrennung mit Hilfe von Palladium gebildet wird, hatte der Verfasser schon früher beobachtet (*diese Berichte* XVIII, 1895). In allen diesen Fällen hält derselbe die Bildung von Wasser für einen secundären Vorgang. Dagegen wird bei der Elektrolyse von Körpern, welche schwach gebundene Sauerstoffatome enthalten, z. B. Kaliumpermanganat oder -chromat in verdünnter Schwefelsäure der Wasserstoff direct zu Wasser oxydirt. Die Fähigkeit, den Wasserstoff in Superoxyd überzuführen, besitzt nur der moleculare Sauerstoff, welcher bei diesem Uebergang seinen molecularen Charakter beibehält. Eine Spaltung des molecularen Sauerstoffs wird durch Wasserstoff ebensowenig bewirkt wie durch Natrium, Kohlenoxyd, Phosphor und Kohle, deren Verbindung mit Sauerstoff erst durch die Gegenwart von Wasser eingeleitet wird. (Vergl. *diese Berichte* XIX, 1111, 1115, 1117; XX, 3345.) F. Mylius.

Warum die Schienen im Gebrauche weniger schnell rosten als die nicht gebrauchten? von W. Spring (*Bull. soc. chim.* **50**, 215—218). Zwischen Eisenbleche, die mit einer feinen Feile völlig blank gemacht worden waren, wurde eine Schicht Eisenoxydhydrat gebreitet, welche mit einigen Tropfen Wasser angefeuchtet war. Das Ganze wurde dann einem Drucke von 1000—1200 Atmosphären ausgesetzt. Das Oxyd haftete darnach fest am Eisen und hatte in einer Dicke von etwa 0.5 mm eine schwarze Farbe angenommen; die Eisenbleche waren sichtlich corrodirt. Die Analyse wies die Gegen-

wart von Magneteisen nach. Derselbe Vorgang findet statt, wenn sich auf der Oberfläche der feuchten Schiene eine Schicht Oxyd gebildet hat. Das Eisenoxydoxydul bildet aber wie bekannt einen Schutz des Metalles, weil es dasselbe negativ elektrisch macht, während in Berührung mit Eisenoxyd das Metall positiv elektrisch und folglich zur Oxydation geneigter wird. Schertel.

Bemerkung über den Metallglanz, von W. Spring (*Bull soc. chim.* 50, 218—221). Die zahlreichen Compressionsversuche, welche der Verfasser an verschiedenen Körpern in feinster Vertheilung, wie sie z. B. als Niederschläge aus Lösungen erhalten werden, angestellt hat, führten zu folgender Beobachtung: Die Compression geschah in Stahlcylindern, deren innere Wände polirt waren. Eine Anzahl der durch Compression dargestellten Cylinder zeigte mehr oder minder vollkommen Metallglanz (Schwefelwismuth, Schwefelkupfer, Manganhyperoxyd), während andere Glasglanz besassen (Schwefelzink, Quecksilberoxyd, Kupfercarbonat). Die Pulver der Körper der ersteren Kategorie erschienen bei mikroskopischer Prüfung ausnahmslos undurchsichtig, während diejenigen der zweiten Kategorie sich mehr oder weniger transparent zeigten. Der Metallglanz tritt also jedesmal auf, wenn eine glatte Oberfläche aus einem hinreichend undurchsichtigen Körper erzeugt wird. Da es vielleicht kaum eine völlig undurchsichtige Substanz giebt, so beobachtet man zwischen Metallglanz und Glasglanz alle Abstufungen, welche zwischen Durchsichtigkeit und Undurchsichtigkeit bestehen. Verfasser bespricht die Theorien von Dove (*Pogg. Ann.* 88, 169) und Brücke (*Fortschritte der Physik* 17, 313, 1861) in Bezug auf seine Beobachtung. Schertel.

Ueber die Verbindungen des Ammoniaks mit Selendioxyd, von Sir Charles A. Cameron und John Macallan (*Proc. Roy. Soc.* 54, 112—114). Leitet man sorgfältig getrocknetes Ammoniakgas in eine Lösung von Selendioxyd in absolutem Alkohol, so scheiden sich bald kleine Krystalle aus, welche mit Alkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocket werden. Die Verbindung stellt selenosaminsaures Ammonium dar: $NH_4 . SeO_2(NH_2)$. Sie ist ein zerfliessliches Salz, welches in deutlich ausgebildeten hexagonalen Prismen und Pyramiden auftritt und sich unter Abgabe von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur in das noch zu beschreibende, beständigere saure Salz verwandelt. Durch Wasser wird es nur schwierig und niemals vollständig in Ammoniumselenit verwandelt. In warmem alkoholischem Ammoniak löst es sich leicht, nach dem Erkalten scheidet sich das Salz erst nach einigen Tagen vollständig aus. Schweflige Säure und Zinnchlorür scheiden Selen aus; concentrirte Schwefelsäure wirkt heftig auf die Verbindung ein und ein Theil derselben wird durch die frei werdende Wärme verflüchtigt. — Diselenos-

aminsaures Ammonium, $NH_4 . H . (SeO_2NH_2)_2$, wird erhalten, wenn die Lösung des neutralen Salzes in absolutem Alkohol eingekocht wird, bis Krystalle sich abscheiden, oder wenn das neutrale Salz etwa 30 Stunden über Schwefelsäure im Vacuum aufbewahrt wird. In Alkohol ist es leicht löslich und scheidet sich daraus in grossen Prismen aus. Es ist zerfliesslich. Mit Chlorbaryum giebt es, wie das neutrale Salz, nur schwierig eine geringe Fällung. Im Vacuum oder im Luftstrome ist es merklich flüchtig. Durch Erhitzen wird es theils unverändert verflüchtigt, theils in Ammoniumselenit verwandelt, theils in seine Componenten zerlegt. Zur Bestimmung des Stickstoffs des sauren Salzes erwies sich Kjeldahl's Methode unbrauchbar, nur das Verfahren nach Dumas gab annähernd genügende Ergebnisse. Schertel.

Elektrische Dialyse, von H. N. Warren (*Chem. News* 1888, 58, 76). Der Apparat besteht aus einer Präparatenflasche, deren Boden abgesprengt und durch ein Diaphragma ersetzt ist. Diese Flasche, welche die zu zersetzende Lösung enthält, ist in einem grösseren, offenen Gefäss aufgehängt und letzteres mit der Lösung einer Substanz gefüllt, deren Verbindung mit dem dialysirenden Körper herbeigeführt werden soll. Ausserdem befindet sich in diesem Gefäss eine poröse Thonzelle, die mit einer Lösung von Chlorammonium, in welche ein Zinkstab taucht, gefüllt ist. Bringt man beispielsweise in die Zersetzungszelle eine Lösung von Ricinusölsäure, in das offene Gefäss Natriumcarbonat und verbindet den Zinkstab mit dem positiven Pol eines Bunsenelements, während der negative Pol mit einem in der Zersetzungszelle befindlichen Platinblech verbunden ist, so wird die Ricinusölsäure zu Stearinsäure reducirt. Letztere dialysirt und bildet mit dem Natriumcarbonat ein Salz, während Kohlensäure entweicht. Freund.

Elektrolytische Methode zur Verflüssigung von Gasen, von H. N. Warren (*Chem. News* 1888, 58, 127). Der Verfasser hat in einem Faraday'schen Rohr, in dessen einen Schenkel zwei Elektroden eingeschmolzen sind, concentrirte Salzsäure elektrolytisch zerlegt. Beim Abkühlen des anderen Schenkels mittelst einer Kältemischung sammelte sich in demselben eine gelbgefärbte Flüssigkeit, welche aus Chlorwasserstoff nebst etwas freiem Chlor bestehen soll. Entfernt man den Schenkel aus der Kältemischung, so verschwindet die Flüssigkeit wieder, indem Absorption eintritt. Beruhen die Angaben des Verfassers auf Richtigkeit, so müsste sich das entwickelte Chlor- und Wasserstoffgas durch den hohen Druck und die Abkühlung wieder zu Chlorwasserstoff chemisch vereinigt haben, worauf in der Abhandlung nicht hingewiesen ist. Freund.

Ueber das Verhalten des Kohlenstoffs bei hohen Temperaturen und grossem Druck und in Berührung mit anderen Substanzen, von Charles A. Parsons (*Chem. News* 1888, 57, 253). Verfasser hat zwei Reihen von Versuchen angestellt. In der ersten wurde ein Kohlenstoffstab, umgeben von einer Flüssigkeit, wie Benzol, Kohlenstoffchlorid etc., einem hohen Druck ausgesetzt, während er gleichzeitig durch Hindurchleiten eines elektrischen Stromes stark erhitzt wurde. In der zweiten Versuchsreihe wurde der Kohlenstoff anstatt mit Flüssigkeit mit einem festen Körper, wie Thonerde, Kieselsäure, Kalk, umhüllt.

Freund.

Die Bedingungen der Entwickelung von Gas aus homogenen Flüssigkeiten, von V. H. Veley (*Chem. News* 1888, 57, 233). Bekanntlich bewirken fein zertheilte, chemisch inactive Substanzen, wenn man dieselben Flüssigkeiten hinzufügt, in welchen eine Gasentwickelung stattfindet, eine Zunahme der letzteren. Im ersten Theile der Abhandlung hat der Verfasser die Wirkung dieser Partikel bei folgenden chemischen Umsetzungen studirt: 1. Bei der Zersetzung von Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser; 2. bei der Zersetzung von Ammoniumnitrit in Stickstoff und Wasser; 3. bei der Reduction von Salpetersäure zu Stickoxyd vermittelst Eisenvitriol; 4. bei der Zersetzung von Ammoniumnitrat in geschmolzenem Zustande unter Bildung von Stickoxydul und 5. bei der Entwickelung von Sauerstoff aus geschmolzenem Kaliumchlorat. Im zweiten Theile der Abhandlung wird das Phänomen der anfänglichen Beschleunigung, wie auch die Wirkung des Druckwechsels bei der Entwickelung von Gasen discutirt. Sind die Bedingungen der Temperatur dieselben, so ist die Gasentwickelung aus einer Flüssigkeit zuerst eine langsame, dann nimmt dieselbe zu, erreicht ein Maximum, bei welchem sie für einige Zeit verbleibt, und nimmt dann proportional der Verringerung der Masse ab. Dies hat der Verfasser bei Zersetzung von Ameisensäure, Ferrocyankalium und Oxalsäure unter dem Einfluss von Schwefelsäure beobachtet, während es früher schon für wässerige Lösungen von Ammoniumnitrit constatirt worden war. Die Reduction des Druckes von einer Atmosphäre zu einem Bruchtheil derselben ruft keine permanente Einwirkung auf das Verhältniss der Gasentwickelung hervor. Eine Druckabnahme bewirkt jedoch temporär eine Zunahme der Entwickelung und umgekehrt. Im dritten Theile werden die Resultate erörtert, zu welchen der Verfasser gelangt ist bei dem Studium der Zersetzung der Ameisensäure mittelst verdünnter Schwefelsäure und mit Hülfe eines Apparates, welcher gestattet, die Temperatur bis auf ein zwanzigstel Grad constant zu erhalten.

Freund.

Ueber die Natur der Colloïdsubstanzen und ihren Wassergehalt, von J. M. van Bemmelen (*Rec. trav. chim.* VII, 1888 37—69). Die in der Abhandlung beschriebenen Versuche lassen sich

in Kurzem nicht mittheilen und müssen im Original nachgelesen werden. Der Verfasser betrachtet die in colloïdalem Zustande befindlichen Verbindungen von Oxyden, Sulfiden, Salzen u. s. w. mit Wasser, nicht als chemische und bestimmte Verbindungen, sondern als unbestimmte Vereinigungen in einem besonderen Aggregatzustande. Dieser Zustand nähert sich dem flüssigen, wenn das Colloïd sich aus einer Flüssigkeit in Form einer Gelée ausscheidet. Das Wasser kann in diesen Substanzen auf dem Wege der Dialyse durch andere Flüssigkeiten ersetzt werden. Bei keiner Temperatur, sei es in einer trockenen oder mit Dampf gesättigten Atmosphäre, hat das Colloïd, falls es sich nicht in ein chemisches Hydrat verwandelt hat, eine bestimmte Zusammensetzung. Im Allgemeinen wechselt die Dampftension einer Colloïdsubstanz mit ihrem Wassergehalt. Ferner ist der Verlauf der Wasserabgabe und Wiederaufnahme bei einem Colloïd ganz anders, wie bei einem wirklichen Hydrat. Der Verfasser bezweifelt demnach, dass die von mehreren Chemikern aufgestellte Hypothese zutreffend sei, wonach man, wenn eine Colloïdsubstanz Wasser verliert, successive, definirte, chemische Verbindungen von einer Anzahl Oxyd- und Wassermolekülen erhalten soll. Freund.

Ueber gallertartige Kieselsäure, von J. M. van Bemmelen (*Rec. trav. chim.* 1888, VII, 69—75). Der Verfasser hat durch Einwirkung von Säuren auf kieselsaures Alkali, ferner durch Zersetzung von Kieselsäuremethyläther $(CH_3)_4SiO_4$, Siliciumtetrachlorid und Tetrafluorid mit Wasser vier verschiedene Präparate von gallertartiger Kieselsäure hergestellt, und diese miteinander verglichen. Es hat sich dabei herausgestellt, dass die auf verschiedenen Wegen gewonnenen Producte auch ein abweichendes Verhalten zeigen in Bezug auf ihre Fähigkeit bei verschiedenen Temperaturen Wasser zurückzuhalten. Freund.

Das colloïdale Aluminiumoxyd und das Aluminiumhydroxyd, von J. M. van Bemmelen (*Rec. trav. chim.* 1888, VII, 75—87). Die Abhandlung enthält eine Reihe mit Präparaten verschiedener Darstellung angestellter Versuche, welche zeigen, dass colloïdales Aluminiumoxyd von einer bestimmten Zusammensetzung nicht existirt, und dass die früheren abweichenden Beobachtungen davon herrühren, weil man sich mit annähernden Zahlen und unvollkommener Trocknung begnügt hat. Freund.

Die Colloïde des Zinnoxyds, von J. M. van Bemmelen (*Rec. trav. chim.* 1888, VII, 87—106). Die in der Abhandlung beschriebenen Versuche und die darüber angestellten Betrachtungen lassen sich in Kürze nicht wiedergeben. Freund.

Ueber das Colloïd des Eisenoxyds, von J. M. van Bemmelen (*Rec. trav. chim.* 1888, VII, 106—114). Die Versuche des Verfassers erstrecken sich erstens auf den rothbraunen Körper, welchen man aus einer Lösung von Eisenchlorid mittelst Ammoniak erhält und zweitens auf die gelbliche Substanz, die man nach der Methode von R. Philipp durch Oxydation von Eisenoxydul mit Kaliumchlorat gewinnt. Der Verfasser kommt zu dem Schluss, dass der rothbraune Körper, welchen man als ein Hydrat betrachtet hat, ein Colloïd von unbestimmter Zusammensetzung ist. Das gelbe Colloïd stellt keine specifisch verschiedene Modification des rothbraunen Körpers vor. Freund.

Ueber das Colloïd des Chromoxyds, von J. M. van Bemmelen (*Rec. trav. chim.* 1888, VII, 114—119). Die Versuche des Verfassers ergaben, dass das Colloïd des Chromoxyds bei Temperaturen zwischen 15° und 280° keine definirte Zusammensetzung hat. Freund.

Darstellung von amorphem Bor durch Elektrolyse, von W. Hampe (*Chem. Ztg.* 1888, XII, 841). Schmilzt man in einem Tiegel von Retortenkohle Borax und taucht in denselben als positiven Pol einen Platinstab, als negativen einen Stift von Gaskohle, so entwickelt sich an ersterem Sauerstoff, während an letzterem primär Natrium abgeschieden wird, welches secundär Bor abscheidet. Wegen der Zähflüssigkeit der Schlacke bleibt das Bor in der Umgebung des negativen Pols. Um es zu sammeln und zugleich auch einer völligen Umhüllung des Pols durch das nichtleitende Bor vorzubeugen, hebt man den Kohlestift von Zeit zu Zeit heraus, lässt ihn erkalten und schlägt vorsichtig die anhaftende, borhaltige Schlacke ab. Durch Behandeln desselben mit Wasser und Salzsäure gewinnt man amorphes Bor. Freund.

Ueber ein Arsencyanid, von G. W. Blythe (*Chem. News* 1888, 57, 245). Bei der Destillation von Arsenchlorid mit Quecksilbercyanid ging eine weisse Flüssigkeit über, die in Aussehen und Geruch der Blausäure ähnelte, welche aber in Berührung mit Wasser sich unter Abscheidung eines weissen Pulvers zersetzte. Verfasser hält diese Flüssigkeit für ein Arsencyanid. Analysen werden nicht angegeben. Freund.

Ueber die Bildung von Haarsilber auf künstlichem Wege, von Cl. Winkler (*Chem. Ztg.* 1888, XII, 721). Bezugnehmend auf eine Notiz von Opificius (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 512) weist der Verfasser daraufhin, dass die Bildung von Haarsilber bereits früher gelegentlich beobachtet worden ist. Freund.

Verbrennung von Sauerstoff in Ammoniak und von Wasserstoff in Salpetersäure, von Hodgkinson und F. K. Lowndes (*Chem. News* 1888, 58, 27). Führt man in eine, starke Ammoniakflüssigkeit

enthaltende, Flasche ein Platinrohr, aus welchem Sauerstoff entweicht, bis fast zur Oberfläche ein, so lässt sich der Sauerstoff bekanntlich entzünden. Taucht man dann das Platinrohr, sobald die Spitze weissglühend geworden, in die Ammoniakflüssigkeit, so brennt der Sauerstoff weiter und, wenn man den Gasdruck richtig regulirt, so entweichen weisse Dämpfe von Ammoniumnitrat und Ammoniumnitrirt aus der Flasche. Der Versuch lässt sich auch umgekehrt anstellen, indem man nämlich eine kleine Wasserstoffflamme in eine Flasche mit concentrirter Salpetersäure einführt und, sobald die Platindüse weissglühend geworden, dieselbe in die Säure bringt. Auch hier brennt der Wasserstoff weiter und es bilden sich Ammoniumsalze. Freund.

Vorlesungsapparat um die Verbrennung von Luft in einer Atmosphäre von Leuchtgas zu zeigen, von George Craig (*Chem. News* 1888, **58**, 55). Der Apparat besteht aus einem Kolben, dessen Boden, dem Kolbenhals gegenüber, mit einem Tubus versehen ist. In den Hals ist ein Seitenrohr angeschmolzen, welches zur Zuführung des Gases dient. Der Hals selbst ist mit einem einfach durchbohrten Kork verschlossen, durch dessen Bohrung ein Glasrohr führt, welches sich auf- und abschieben lässt. Sobald der Apparat mit Gas gefüllt ist, schiebt man das Glasrohr bis an den Tubus und entzündet dort das Gas. Zieht man jetzt das Rohr in die Mitte des Kolbens, so dringt, verursacht durch den Zug der Flamme, ein Luftstrom in den Apparat und an der Mündung des Rohres wird eine Flamme sichtbar. Freund.

Einfache Form eines Apparates für Gaserzeugung durch die Einwirkung von Flüssigkeiten auf feste Substanzen, von G. Stillingfleet Johnson (*Chem. News* 1888, **57**, 213). Der Apparat besteht aus einem, zur Aufnahme der Säure dienenden, Cylinder, welcher mit einem einfach durchbohrten Stopfen luftdicht verschlossen ist. Durch die Bohrung reicht ein weites, unten zur Kugel aufgeblasenes Glasrohr, welches so angebracht ist, dass es bequem auf- und niedergeschoben werden kann. Eine kleine, am unteren Theile der Glaskugel befindliche Oeffnung gestattet der Säure, wenn das mit der festen Substanz beschickte Rohr herunter geschoben wird, den Eintritt in dasselbe, worauf die Gasentwicklung ihren Anfang nimmt. Der Vortheil, welchen der Apparat dem Kipp'schen gegenüber bietet, soll darin bestehen, dass die Säure jederzeit durch Umschütteln ohne weiteres gemischt werden kann, wodurch ein Aufhören der Gasentwicklung in Folge der Sättigung des mit der festen Substanz in Berührung befindlichen Theiles der Säure vermieden wird. Freund.

Ein Dampfüberhitzer für Laboratorien, von J. Lewkowitsch (*Chem. Ztg.* 1888, XII, 822). Das Ueberhitzen des Dampfes geschieht in einem spiralförmig gewundenen, von dem Dampfe zu passirenden

Kupferrohr, welches von einem Kupfermantel umgeben ist. Letzterer ist, um Wärmeaussstrahlung zu vermeiden, von zwei Asbestmänteln umhüllt und der Raum zwischen beiden letzteren mit einem schlechten Leiter angefüllt.

Freund.

Fractionirvorstoss zur Destillation im Vacuum, von Edgar v. Boyen (*Chem.-Ztg.* 1888, XII, 822). Der Apparat besteht aus einem T-stück, von welchem das eine Ende mit dem Kühler, die beiden anderen mit tubulirten Vorlagen in Verbindung stehen. An dem T-stück befinden sich 4 Glashähne, mittelst denen sich das Wechseln der Vorlagen ausführen lässt.

Freund

Ein Laboratoriumstrockenofen, von A. J. Banks (*Chem. News* 1888, 58, 54). Der Beschreibung des Apparates ist eine Skizze desselben beigefügt, ohne welche sich derselbe in Kurzem nicht erläutern lässt.

Freund.

Organische Chemie.

Ueber die Verbindung des Benzaldehyds mit mehratomigen Alkoholen, von Maquenne (*Compt. rend.* 107, 658—659). Im Hinblick auf die letzthin (*diese Berichte* XXI, Ref. 16) beschriebene Dibenzylidenverbindung $C_{21}H_{24}O_7$ aus Benzaldehyd und Perseït, welche als eine acetalartige Verbindung aufgefasst werden kann (vergl. auch die ähnlichen Körper aus Mannit, Meunier, (*diese Berichte* XXI, 532 und 644), bemerkt Verfasser folgendes: bei der Bildung von Acetalen aus mehratomigen Alkoholen und Aldehyd reagirt 1 Mol. des letzteren auf je 2 Hydroxylgruppen, so dass, wenn der Alkohol eine unpaare Zahl Hydroxyle enthält, mindestens eines intact bleibt; man hat also ein Mittel zu erkennen, ob die Atomigkeit eines Alkohols paar oder unpaar ist.

Gabriel.

Einwirkung der Unterphosphorigsäure auf Benzaldehyd, Bildung einer Dioxyphosphinsäure, von J. Ville (*Compt. rend.* 107, 659—661). Aus Unterphosphorigsäure und Benzaldehyd gewinnt man eine Dioxyphosphinsäure $(C_6H_5 . CHOH.)_2 PO.OH$ in strahligen Blättchen, welche sich wenig in Wasser, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol und Aether, am besten in Holzgeist löst, gegen 165° zu schmelzen beginnt, bei stärkerem Erhitzen viel Phosphorwasserstoff giebt, mit verdünnter Schwefelsäure bei 130° unter Bildung von Benzaldehyd und Phosphorigsäure zerfällt, und ein

krystallinisches Silbersalz $(C_7H_7O)_2PO_2Ag$ liefert. Letzteres giebt mit Jodäthyl den Aethylester $(C_7H_7O)_2PO_2C_2H_5$ (Krystalle), und dieser wird durch Behandlung mit Acetylchlorid in den Diacetylkörper $(C_6H_5 . CHO . C_2H_3O)_2PO_2C_2H_5$ (Krystalle) übergeführt.

Gabriel.

Einwirkung des Natriumhypobromits auf einige aromatische Stickstoffverbindungen und Unterscheidung zwischen Hippur- und Benzoësäure, von G. Denigès (*Compt. rend.* **107**, 662). Wenn man überschüssiges Alkali enthaltende Natriumhypobromitlösung mit etwas Hippursäure kocht, so scheidet sich eine kermesfarbene Fällung ab; Benzoësäure giebt unter denselben Bedingungen keine Reaction. Mit Benzamid, Benzonitril, Anilin, Mono- und Dimethylanilin, Toluidin, *m*-Phenylen- und Toluylendiamin, Diamidobenzoësäure, Ferro- und Ferricyanaten, sowie Nitroprussiden werden rothe bis gelbe, dagegen mit Pyridin und Chinolin keine Fällungen erhalten. Gabriel.

Ueber die Einwirkung des Broms auf *o*-Acettoluid bei hoher Temperatur, von P. W. Abenius und O. Widman (*Journ. pr. Chem.* **38**, 285—295). Lässt man die trimoleculare Menge Brom bei 160° auf Acet-*o*-Toluidin einwirken, so tritt das Brom nicht in das Methyl, sondern es resultirt Bromacetdibrom-*o*-toluid, $C_6H_2Br_2CH_3(1.3.5)NH.CO.CH_2Br$. Mit Chloroform extrahirt und aus Eisessig umkrystallisirt, bildet es farblose, bei 207° schmelzende Nadeln. Dasselbe lässt sich auch aus Bibrom-*o*-toluidin (*Ann. Chem.* **168**, 187, *diese Berichte* XIII, 69) und Monobromacetylchlorid darstellen. Beim Erhitzen des Bromacetbibromtoluids mit Silberacetat und auffallender Weise auch beim Erhitzen mit Acetamid, entsteht Acetylglycolylbibrom-*o*-toluid, Schmelzpunkt 172°. Schotten.

Ueber einige aromatische, halogensubstituirte Acetamidoderivate und daraus erhaltene Abkömmlinge des Piazins, von P. W. Abenius und O. Widman (*Journ. pr. Chem.* **38**, 296—312). Das in dem vorigen Referat beschriebene Bromacetbibromtoluid zerfällt beim Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge in Bibromtoluidin und Bromessigsäure; wird es aber mit der äquimolecularen Menge Kalihydrat und Alkohol eine Stunde am Rückflusskühler gekocht, so entsteht unter Abspaltung von Bromwasserstoff, das bei 277° schmelzende, sogenannte Didibrom-*o*-tolyldiacidihydropiazin $C_7H_5Br_2N(CO . CH_2)_2NC_7H_5Br_2$. Piazin nennt der Verfasser Diazine, welche die beiden N-Atome in der Parastellung enthalten. Aus Bromacet-*o*-toluid (Schmp. 113°) und Chloracet-*o*-toluid (Schmelzpunkt 111—112°) entsteht bei der gleichen Behandlung das analog zusammengesetzte

Di-*o*-tolyldiacidihydropiazin $C_7H_7N(COCH_2)_2NC_7H_7$, Schmelzpunkt 159—160°. Die Constitution dieser Körper erhellt

zumal aus der Thatsache, dass der zuletzt genannte Körper auch beim Erhitzen von Chloracetyl-*o*-tolylglycin $CH_3 . C_6H_4 . N<\begin{matrix}CO . CH_2Cl\\CH_2 . CO_2H\end{matrix}$ mit *o*-Toluidin entsteht. Die genannten Körper sind als Derivate des sogenannten Diacidihydropiazins, $HN<\begin{matrix}CO . CH_2\\CH_2 . CO\end{matrix}>NH$ aufzufassen, welche Verbindung man gewöhnlich als Glycinanhydrid (Curtius, *diese Berichte* XXI, Ref. 254) bezeichnet. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge nimmt das Di-*o*-tolyldiacidihydropiazin Wasser auf und geht in *o*-Tolylglycinyl-*o*-tolylglycin $C_7H_7N<\begin{matrix}CO . CH_2 . NH . C_7H_7\\CH_2 . COOH\end{matrix}$ über, Schmp. 129°. Salzsäure verwandelt dasselbe unter Wasserabspaltung wieder in das Ausgangsproduct um. Phosphorchlorid erzeugt aus dem Ditolyldiacidihydropiazin das bei 201° schmelzende Ditolyldiacidichlorpiazin $C_7H_7N(CO . CCl_2)_2NC_7H_7$. Schotten.

Ueber die Chlorderivate des Acetessigesters, von Genvresse (*Compt. rend.* 107, 687—689). Durch Einleiten von Chlor in Acetessigester erhält man ein Gemisch von einfach-, zweifach-, dreifach- und höher chlorirtem Ester, welches man durch Fractioniren trennt. Der Trichloracetessigester (vergl. Mewes, *diese Berichte* XXI, Ref. 473) hat die Constitution $CCl_3 . CO . CH_2 . CO_2C_2H_5$, da er durch verdünnte Salzsäure bei 170° in Alkohol, Kohlensäure und Trichloraceton $CCl_3 . CO . CH_3$ zerfällt. Dichloracetessigester hat die Constitution $CHCl_2 . CO . CH_2 . CO_2C_2H_5$, denn er giebt 1. durch weitere Chlorirung den genannten Trichloräther und wird 2. durch Salzsäure in Dichloraceton $CHCl_2 . CO . CH_3$ gespalten. Monochloracetessigester ist demnach als erstes Chlorirungsproduct $CH_2Cl . CO . CH_2 . CO_2C_2H_5$ zu formuliren. Tetrachloracetessigester kocht zwischen 229—231° bei gewöhnlichem Druck (153 bis 157° bei 40 mm) unter partiellem Zerfall, wird durch Salzsäure in unsymmetr. Tetrachloraceton gespalten, ist also $CCl_3 . CO . CHCl . CO_2C_2H_5$. Der Pentachloracetessigester vom Siedep. 240—244° (resp. 164—168° bei 35 mm) liefert bei der Spaltung Pentachloraceton, ist also $CCl_3 . CO . CH_2CO_2C_2H_5$. — Durch sechstägiges Einleiten von Chlor in allmählich von 150—220° erhitzten Acetessigester resultirt ein Gemisch von Hepta- und Enneaacetessigester: ersterer siedet bei 270—280° unter starker Zersetzung resp. zwischen 220—225° bei 110 mm unter geringem Zerfall, letzterer kocht bei 225—230° unter 40 mm Druck; beide sind syrupös. Gabriel.

Ueber einige Nitroderivate der Isophtalsäure, von Ad. Claus und St. Wyndham (*Journ. pr. Chem.* 38, 313—320). Aus vollkommen reiner Isophtalsäure entsteht beim Nitriren im offenen Gefäss unter den verschiedensten Bedingungen doch immer nur die bekannte symme-

trische Mononitroisophtalsäure, Schmp. 249°. Lässt man aber auf diese oder auf Isophtalsäure die fünffache Menge rauchende Salpetersäure sechs Stunden bei 150—180° im Rohr wirken, so erhält man eine Dinitroisophtalsäure. Dieselbe ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, in Alkohol und in Aether. Aus Wasser krystallisirt sie mit 5 Mol. Krystallwasser, von welchen $2^1/_2$ über Schwefelsäure, der Rest erst beim Erhitzen entweicht. Die entwässerte Säure schmilzt bei 215°. Von den untersuchten Salzen krystallisirt das Baryumsalz in Blättchen mit 7 Mol. Wasser, leicht löslich in heissem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. Die Diamidoisophtalsäure krystallisirt aus Wasser in flachen Nadeln mit $1^1/_2$ Mol. Wasser. Die Krystalle sind bei 300° noch nicht geschmolzen. Die Mononitroisophtalsäure hat sich nicht bromiren lassen; Brom, im Rohr bei 300° angewendet, verwandelt sie aber in Bibromisophtalsäure, Schmp. 155°. Dieselbe Beobachtung hat der Verfasser früher mit den Nitrobenzoësäuren gemacht (*diese Berichte* XIV, 1168 und 1172). Eine der oben erwähnten isomeren Nitroisophtalsäure (1. 3. 4) erhält man, indem man Nitroxylol (1. 3. 4) zunächst mit Chromsäure in Eisessiglösung zu Nitrotoluylsäure (Schmp. 212°) und diese mit Permanganat oxydirt. Sie ist schon in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus mit 3 Mol. Wasser und mit 1 Mol. Wasser. Wasserfrei schmilzt sie bei 246°. Das Baryumsalz krystallisirt mit 4 aq. in Nadeln. Schotten.

Zur Kenntniss des Orthokresols, von Ad. Claus und U. A. Jackson (*Journ. pr. Chem.* 38, 321—336). Das von Wroblewsky (*Ann. Chem. Pharm.* 168, 165) bei der Behandlung von Brom-*o*-toluidin mit salpetriger Säure erhaltene Product (Schmp. 88°) ist kein Bromkresol, sondern *o*-Nitro-*p*-brom-*o*-kresol. Es entsteht immer, auch wenn man das Kaliumnitrit in der berechneten Menge anwendet, neben *p*-Brom-*o*-kresol (Schmp. 64°, Sdp. 235°) und ist von diesem durch Extraction der verdünnten Sodalösung beider mit Aether zu trennen. Das Nitroproduct bleibt dabei an Natrium gebunden; das Natriumsalz krystallisirt in granatrothen Prismen, leicht löslich in Wasser, schwerer in Sodalösung. *o*-Amido-*p*-brom-*o*-kresol sublimirt in Nadeln, Schmp. 110°. *p*-Brom-*o*-kresol wird von Chromsäure nicht zu einem Chinon, *o*-*p*-Bibrom-*o*-kresol (Schmp. 57°) dagegen sehr leicht zu *m*-Bromtoluchinon (Schmp. 93°) oxydirt. Dessen Hydrochinon schmilzt bei 112°. Chlor verwandelt das in Eisessig gelöste *p*-Bromkresol in *o*-Chlor-*p*-Bromkresol, Schmp. 48°. *m*-Chlortoluchinon schmilzt bei 90°, dessen Hydrochinon bei 115° (vergl. *diese Berichte* XIX, 928). *p*-Chlor-*o*-kresol, Schmp. 33°, Sdp. 220°, entsteht ohne Isomere, wenn man die berechnete Menge Chlor in die gut gekühlte Eisessiglösung des *o*-Kresols, der etwas

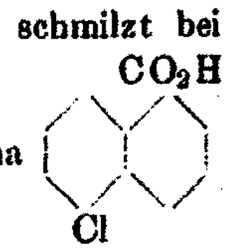
Eisen zugegeben ist, einleitet. Die Angaben über die bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf *o*-Kresol in der Wärme entstehende, bei der Oxydation in Toluchinon übergehende *o*-Kresol-*p*-sulfosäure weichen von denjenigen anderer Autoren (vergl. Hantke, *diese Berichte* XX, 3209) ab. Nach Verfasser krystallisirt das Kaliumsalz in flachen Prismen mit 2 Mol. Wasser. Wirkt die Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man neben der eben beschriebenen Sulfosäure die *o*-Kresol-*o*-sulfosäure, welche durch die Schwerlöslichkeit ihres Baryumsalzes in Wasser von jener getrennt wird. Auch die Angaben bezüglich dieser Säure weichen von denen Hantke's (loc. cit.) ab, nach welchen beim Sulfoniren in der Kälte *o*-Kresol-*m*-sulfosäure entsteht. Das Kaliumsalz des Verfassers enthält 1—1½ Mol. Krystallwasser. Rauchende Salpetersäure verwandelt die Sulfosäure in *o*-*p*-Dinitrokresol, Schmp. 86°; Brom erzeugt daraus bei gelinder Einwirkung *p*-Brom-*o*-sulfosäure, bei energischer Einwirkung *o*-*p*-Bibromkresol, Schmp. 57°. Von der isomeren *o*-Brom-*p*-sulfosäure sind eine Anzahl von Salzen beschrieben. Schotten.

Bimolekulares Cyanäthyl, von E. von Meyer (*Journ. pr. Chem.* 38, 336—343). Dem *diese Berichte* XXI, Ref. 402 besprochenen polymeren Cyanäthyl kommt nach seiner Dampfdichte die Formel $C_6H_{10}N_2$ zu. Nach einstündigem Erhitzen auf 330—340° ist es nahezu vollständig in zwei Moleküle Cyanäthyl zerfallen. Beim Schütteln mit kalten Mineralsäuren setzt sich das polymere Cyanäthyl mit 1 Mol. Wasser um im Sinne der Gleichung $C_6H_{10}N_2 + H_2O = C_6H_9NO + NH_3$; es wird danach als α-Imidopropionylcyanäthyl aufgefasst, $C_2H_5.NH.C.CH.CH_3.CN$, und der neu entstandene Körper, ein bei etwa 190° siedendes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, als α-Propionylcyanäthyl oder α-Cyandiäthylketon, $C_2H_5.CO.CH.CH_3.CN$. Wässriges Ammoniak verwandelt das letztere wieder in die Imidoverbindung zurück. Mit concentrirter Salzsäure auf 150° im Rohr erhitzt, zerfallen beide Körper in Ammoniak, Kohlensäure und Diäthylketon. Das Propionylcyanäthyl wird von Kalilauge in Propionsäure und Ammoniak gespalten. Bei allen diesen Umsetzungen entsteht nebenher ein Silberlösung reducirender, noch nicht näher untersuchter Körper. Natrium reducirt das Imidopropionylcyanäthyl in alkoholischer Lösung unter Bildung von viel Propylamin und wenig Ammoniak. Für die loc. cit. erwähnte vorübergehende Bildung von Natriumcyanäthyl, welches sich dann mit Cyanäthyl derart vereinigen soll, dass das Natrium vom Kohlenstoff zum Stickstoff wandert, $C_2H_5.NNa.C.CH.CH_3.CN$, spricht die Bildung von Cyanpropionsäureäther aus Cyanäthyl, Chlorkohlensäureäther und Natrium gemäss der Gleichung: $CH_3.CHNa.CN + Cl.CO_2C_2H_5 = CN.CH.CH_3.CO_2C_2H_5 + NaCl$. Beim Verseifen dieses Aethers entsteht Isobernsteinsäure. Schotten.

Ueber ein bimolekulares Cyanmethyl, $C_4H_6N_2$, vorl. Mittheilung von R. Holtzwart (*Journ. pr. Chem.* 38, 343—344). Dasselbe entsteht, analog der Aethylverbindung, aus Cyanmethyl und Natrium in Gegenwart von Aether. Aus wasserhaltigem Aether krystallisirt es in farblosen Nadeln, Schmp. 52—53°. Mit Wasser und mit Aethylchlorid erleidet es merkwürdige Umsetzungen, über welche später berichtet werden soll.

Scholten.

Zur Kenntniss der Naphtoësäuren, von A. G. Ekstrand (*Journ. für pract. Chem.* 38, 139—185 und 241—285). Die Naphtoësäuren wurden in der von Witt (*diese Berichte* VI, 448) angegebenen Weise dargestellt. Behufs Darstellung der Naphtonitrile wurden 700 g naphtalinsulfosaures Kali oder Natron mit 500 g Ferrocyankalium gemischt und das Gemisch in eisernen Retorten der Destillation unterworfen. Nach den zwischen 280 und 311° destillirenden Nitrilen (55 pCt. Ausbeute) gehen Körper über, welche am Schluss des Referats besprochen werden sollen. Aus dem Rohnitril scheidet sich bei starkem Abkühlen fast reines α-Naphtonitril krystallinisch aus. Die Nitrile werden im Digestor bei 130—140° mit alkoholischer Natronlauge verseift (*diese Berichte* III, 709) und die Säuren in Form ihrer Kalksalze getrennt. Die Trennung beruht auf der grösseren Löslichkeit des Calcium-α-naphtoats. Aus käuflichem β-naphtalinsulfosaurem Natron wird neben β-Naphtonitril oberhalb 310° destillirendes Dicyannaphtalin erhalten, einer Bisulfosäure entstammend. Den Schmelzpunkt des α-Naphtamids fand Verfasser bei 203°. Chlor-α-naphtonitril, durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von α-Naphtonitril in Schwefelkohlenstoff oder auch in Eisessig unter Zusatz von etwas Jod dargestellt, schmilzt bei 145°, deren Amid bei 239°. Chlor-α-naphtoësäure, Schmp. 245°, wird erhalten, wenn das Nitril im Rohr mit rauchender Salzsäure verseift wird, wenn Chlor in Gegenwart von etwas Jod in die Eisessiglösung von α-Naphtoësäure geleitet wird und aus der Amidonaphtoësäure (Schmelzpunkt 211°) mit Hülfe der Sandmeyer'schen Reaction. Das Calciumsalz krystallisirt mit 2 aq. und löst sich in 116 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur; der Aethylester schmilzt bei 42°. Die Constitution der Säure ist durch das Schema



auszudrücken; nach der Beilstein'schen Schreibweise 1, 4'. — Die isomere Chlor-α-naphtoësäure (1, 1'), aus der Amidonaphtoësäure (1, 1') dargestellt, schmilzt bei 167°. Ihr Kalksalz, mit 2 Mol. aq. krystallisirt, ist in 42 Th. Wasser von gew. Temperatur löslich. Durch weiteres Chloriren der letzteren Monochlorsäure und ebenso

durch Umwandlung der obigen (Schmp. 245°) zunächst in Chlornitro- und Chloramidonaphtoësäure erhält man die Bichlor-α-naphtoësäure (1, 1′ 4′), Schmp. 187°. Deren in kaltem und warmem Wasser leicht lösliches Calciumsalz krystallisirt mit 2 Mol. aq.; der Aethylester schmilzt bei 61°. Bei erschöpfendem Chloriren der α-Naphtoësäure in heisser Eisessiglösung scheint man, je nach den Umständen, zwei Trichlornaphtoësäuren zu bekommen, Schmp. 164 und 282°. Brom-α-naphtoësäure (1, 4′) (*diese Berichte* IX, 1518) schmilzt bei 246°, der Aethylester bei 48—49°. — Fügt man zu einer heissen concentrirten Eisessiglösung der α-Naphtoësäure rauchende Salpetersäure oder erwärmt man die α-Naphtoësäure gelinde mit dem doppelten Gewicht Salpetersäure, spec. Gew. 1.41, so erhält man zwei Mononitronaphtoësäuren. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheiden sich Nadeln, Schmp. 239°, ab, beim Eindampfen der Mutterlaugen Prismen, Schmp. 215°. Die letztere Säure (1, 1′), Schmp. 215°, löst sich in 21,5 Th. käuflichem (!?) Alkohol und in 2590 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Das mit 3 Mol. aq. krystallisirte Calciumsalz löst sich in 159 Th. kaltem Wasser. Das mit 6 Mol. aq. krystallisirte Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich, das mit 1 Mol. aq. krystallisirte Bleisalz in 248 Th. Der Aethylester schmilzt bei 68—69°; er wurde aus dem Silbersalz und Jodäthyl dargestellt. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die alkoholische Lösung der Säure lässt er sich nicht darstellen und auf dieser Eigenthümlichkeit beruht eine zweite Methode der Trennung der beiden Nitrosäuren. Die aus der Nitrosäure durch Behandlung mit Ammoniak und Ferrosulfat erhaltene Amido-α-naphtoësäure (1, 1′), welche sich mit Basen und Säuren zu krystallisirten Salzen vereinigt, giebt, zumal beim Erwärmen mit Wasser oder mit Alkohol, 1 Mol. Wasser ab und geht dabei in Naphtostyril, $C_{11}H_7NO$, über. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in grünlichen Nadeln, Schmp. 180—181°; löslich auch in heissem Wasser, sublimirbar. Acetnaphtostyril schmilzt bei 125°; Benzoylnaphtostyril bei 170°; α-Naphtoylnaphtostyril wurde nicht rein erhalten; β-Naphtoylnaphtostyril schmilzt bei 197—198°. — Die bei 245° schmelzende Chlor-α-naphtoësäure liefert bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure eine bei 224° schmelzende Chlornitro-α-naphtoësäure (1, 1′, 4′), deren Reductionsproduct durch Wasserabspaltung leicht in Chlornaphtostyril, Schmp. 270°, übergeht. Die bei 246° schmelzende Bromnaphtoësäure liefert bei der gleichen Behandlung Bromnitronaphtoësäure, Schmp. 260°, und Bromnaphtostyril, Schmp. 257°. — Erhitzt man die Nitro-α-naphtoësäure (Schmp. 215°) mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 150°, so resultirt Bichlornaphtostyril, $C_{10}H_4Cl_2NH.CO$, Schmp. 264—265°. Bromwasserstoff erzeugt unter denselben Bedingungen Bibromnaphtostyril, Schmp. 265°; Jod-

wasserstoff nur Naphtostyril. Die Chlor- und Bromderivate lassen sich auch durch Einwirkung von Chlor und Brom auf in Wasser suspendirtes Naphtostyril erhalten. Concentrirte Salpetersäure erzeugt aus Naphtostyril zwei isomere Nitronaphtostyrile, rauchende Salpetersäure ein Binitronaphtostyril. Chromsäure oxydirt das in Eisessig gelöste Naphtostyril zu Naphtostyrilchinon, $C_{10}H_4O_2NH.CO$. Schmp. 278°. Dasselbe verbindet sich in warmer Eisessiglösung mit Tolylendiamin unter Wasseraustritt zu Naphtostyril-toluchinoxalin, löslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol; von starker Salpetersäure wird es in Nitronaphtostyrilchinon umgewandelt. — Die der eben beschriebenen isomere Nitro-α-naphtoësäure (1, 4'), Schmp. 239°, löst sich in 187 Th. käuflichem (!) Alkohol und in 4820 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Das mit 2 Mol. aq. krystallisirte Kalksalz löst sich ziemlich schwer in Wasser. Der Aethylester schmilzt bei 92—93° (vergl. Gräff, *diese Berichte* XV, 1127). Die Amido-α-naphtoësäure (1, 4'), Schmp. 211°, bildet kein Anhydrid, sie bildet mit Basen und Säuren krystallisirte Salze. In Eisessig gelöst wird sie von Chlor in Gegenwart von etwas Jod in Bichlornaphtochinon-α-carbonsäure, $C_{10}H_3Cl_2O_2.CO_2H$, Schmp. 260°, verwandelt. Ammoniak ersetzt in dieser Säure ein Chloratom durch Hydroxyl. Eine Chlornitro-α-naphtoësäure, Schmp. 227°, wurde aus der Chlor-α-naphtoësäure (1, 1') dargestellt (die zugehörige Amidosäure bildet kein Anhydrid), eine Bichlornitro-α-naphtoësäure, Schmp. 165°, aus der Bichlornaphtoësäure (1, 1', 4'). Beim Eintragen von α-Naphtoësäure in überschüssige rauchende Salpetersäure scheidet sich neben zwei Binitronaphtalinen (Schmp. 155—160° und 170°) ein Gemenge von Binitronaphtoësäuren ab, aus welchem durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Ueberführen in den Aethylester eine bei 265° schmelzende Binitro-α-naphtoësäure isolirt wurde. Schwefelwasserstoff verwandelt dieselbe in ammoniakalischer Lösung in Diazin-α-naphtoësäure, $C_{10}H_5N_2CO_2H$, eine in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer lösliche, von Schwefel nicht vollkommen zu befreiende, amorphe violette Substanz; Brom und Salzsäure reduciren unter Abspaltung von Kohlensäure zu Diamidonaphtalin, Schmp. 65°. Beide Reactionen charakterisiren die Dinitrosäure als 1, 4, 4'. Die salpetersauren Mutterlaugen der eben genannten Binitrosäure enthalten neben α-Binitronaphtalin (Schmp. 212°) noch zwei isomere Säuren. Die eine, 1, 1', 4', Schmp. 218°, liefert bei der Reduction ein Amidonaphtostyril, die andere, Schmp. 215°, muss eine Nitrogruppe in β-Stellung haben; sie liefert bei der Reduction eine Diamidosäure. — Aus der Mononitrosäure, Schmp. 215°, wurde durch ein Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure Trinitro-α-naphtoësäure, Schmp. 283°, erhalten, neben dem bekannten bei 212° schmelzenden

β-Trinitronaphtalin. Die bei 265° schmelzende Binitronaphtoësäure liefert eine bei 236° schmelzende und eine in Alkohol schwerer lösliche, bei 293° schmelzende Trinitronaphtoësäure. Beim Nitriren von α-Naphtamid mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.42) entsteht in überwiegender Menge das Amid der Nitro-α-naphtoësäure 1, 1'; daneben die Nitronaphtoësäure 1, 4'. Bei der Behandlung der Diamidonaphtoësäure 1, 1' mit salpetriger Säure bildet sich die Oxy-α-naphtoësäure, Schmp. 169°. Dieselbe geht leicht in ein Lacton über, Schmp. 108°, aus welchem Chlornaphtolacton, Chloroxynaphtoësäure, Bromnaphtolacton, Nitronaphtolacton und Nitrooxynaphtoësäure dargestellt wurden. — Wie am Anfange des Referates erwähnt, destillirt bei der Darstellung der Naphtonitrile oberhalb 311° ein schweres Oel, welches bald Krystalle absetzt. Daraus lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol ein Gemenge von Nadeln und Blättern gewinnen. Die Nadeln, Schm. 111°, sind ein Oxysulfid, $C_{30}H_{20}SO$, welches mit Brom, Chromsäure und Salpetersäure krystallinische Umsetzungsproducte liefert; die Blätter, Schmp. 148°, konnten nicht näher untersucht werden.

Schotten.

Beiträge zur Constitution des Scopoletins, von D. Takahashi (*Mittheilungen d. med. Facultät d. Universität in Tokio* 1888, 231—253). Der Methyläther des Scopoletins, $C_{10}H_8O_4$ (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 838; XIX, Ref. 305; XXI, Ref. 404), hat sich als identisch erwiesen mit dem Dimethyläsculetin von Tiemann und W. Will (*diese Berichte* XV, 2072). Bei weiterer Methylirung dieses Aethers entsteht der Methyläther der Trimethyläsculetinsäure, durch dessen Verseifung die Säure selbst gewonnen wurde. Bei der Oxydation derselben mit Permanganat entsteht zunächst Trimethoxybenzaldehyd, Schmelzpunkt 112°, und bei weiterer Einwirkung Trimethoxybenzoësäure, Schmp. 141°. Aus dem Silbersalz der letzteren wird durch Destillation im Kohlensäurestrom das Trimethoxyhydrochinon (1, 2, 4) erhalten, welches W. Will (*diese Berichte* XXI, 602) synthetisch dargestellt hat. Das Scopoletin ist darnach ein Cumarinderivat, welchem das Oxyhydrochinon (1, 2, 4) zu Grunde liegt, und der Acrylsäurerest greift wahrscheinlich in Stellung 5 in den Benzolkern ein, denn die oben erwähnte Trimethoxybenzoësäure scheint mit der von Butlerow und Rizza (*diese Berichte* XX, Ref. 222) aus dem Asaron erhaltenen Säure identisch zu sein, welcher Petersen (*diese Berichte* XXI, 1057) die angegebene Structurformel beizulegen geneigt ist. — Als noch nicht beschriebene Derivate des Scopoletins wurden vom Verfasser dargestellt: Acetylscopoletin, Schmp. 176°; Benzoylscopoletin, Schmp. 158°; Aethylscopoletin, Schmp. 142°; Bromäthylscopoletin, Schmp. 202°; ferner die bei Behandlung von Brommethylscopo-

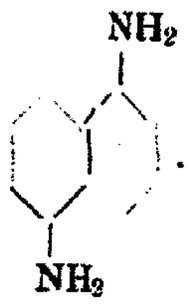
letin mit alkoholischer Kalilauge entstehende Methylscopoletilsäure, Schmp. 235°, und das durch Destillation ihres Silbersalzes gewonnene Dimethoxycumaron, Schmp. 58°. Schotten.

Neue Untersuchungen über die Fulminate, von H. N. Warren (*Chem. News* 1888, **57**, 255). Knallsilber wurde in heissem Wasser gelöst und durch Digestion mit Kupferspähnen in das entsprechende Kupfersalz verwandelt. Die Lösung des letzteren wurde alsdann in ein auf der einen Seite durch ein poröses Diaphragma geschlossenes Rohr gebracht und vermittelst nascirenden Wasserstoffs reducirt, indem man das Rohr mit einer kleinen Daniell'schen Zelle verband und die Innenseite desselben mit einer Platinelektrode versah, welche mit dem negativen Pole der Batterie in Verbindung stand. Nach Verlauf weniger Stunden war sämmtliches Kupfer abgeschieden. Die Lösung enthielt ausser grossen Quantitäten von Blausäure und Ammoniak deutliche Mengen von Fulminursäure, welche als Ammoniumsalz vorhanden war und in Form der Silberverbindung eliminirt wurde. Bei einem zweiten Versuche wurde das Cuprammoniumsalz der Fulminursäure in trockenem Zustande mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt, dabei aber ausser Kupfersulfid nur Harnstoff und Ammoniumsulfocyanid gewonnen. — Beim Ueberleiten von Siliciumfluorid über Knallsilber bildeten sich grosse Mengen eines Gases, welches beim Einbringen einer Kerze heftig explodirte. Freund.

Notiz über einige neue Salze des Phenylhydrazins, von W. H. Richardson (*Chem. News* 1888, **58**, 39). Vermischt man eine wässerige Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat mit einer sauer gemachten Lösung von β-Naphtolazonaphtalinsulfosäure, $C_{10}H_6(OH)N_2 . C_{10}H_6 . SO_3H$ (Rocellin), so scheidet sich das entsprechende Hydrazinsalz als scharlachrother, krystallinischer Niederschlag aus. Dinitro-α-naphtolsulfosäure, $C_{10}H_4\begin{matrix}(OH)\\(NO_2)_2\\SO_3H\end{matrix}$ (Naphtolgelb S), giebt noch in ziemlich verdünnter Lösung mit Phenylhydrazin einen Niederschlag des entsprechenden Salzes, was sich vielleicht zur Unterscheidung dieses Farbstoffes von anderen benutzen lässt. Freund.

Ueber ein vom Anthrachinon sich herleitendes Orthochinon. Vorläufige Mittheilung von W. H. Richardson (*Chem. News* 1888, **58**, 54). Wird eine alkalische Lösung von Alizarin mit Kaliumpermanganat oder Brom oxydirt, so fällt beim Ansäuern ein gefärbter Niederschlag, welchen Verfasser nach den damit angestellten Reactionen für ein dem Alizarin entsprechendes Orthodiketon hält. Durch Reduction geht derselbe in Alizarin über, Phenylhydrazin bildet damit

einen Farbstoff, bei der Einwirkung von Anilin entsteht ein Anilid, und Lösungen des Körpers reagiren leicht mit Orthodiaminen. Eine nähere Untersuchung wird in Aussicht gestellt. Freund.

Ueber die Naphtylendiamine, sowie über eine neue Bildungsweise derselben von M. Lange (*Chem. Ztg.* 1888, 12, 856). Verfasser hat durch Erhitzen von Dioxynaphtalinen mit Ammoniak und Chlorammonium bei 200—250° unter Druck einige neue Naphtylendiamine erhalten, welche in tinctorieller Beziehung Interesse darbieten. Das der sogenannten α-Naphtalindisulfosäure von Ebert und Merz entsprechende Naphtylendiamin, für welches nach der jetzt herrschenden Ansicht die Formel  zu schreiben wäre, ist in Alkohol, Aether, Benzol und siedendem Wasser leicht löslich und krystallisirt in weissen, bei 161° schmelzenden Blättchen. Die Salze sind leicht löslich; durch salpetrige Säure entsteht eine Tetrazoverbindung, welche mit Aminen und Phenolen Diazofarbstoffe giebt. Der der β-Naphtalindisulfosäure von Ebert und Merz entsprechende Körper hat die Constitution  . Er schmilzt bei 216—218°; seine Salze sind schwerer löslich als die des ersten. Die Armstrong'sche α_1-α_3-Naphtalindisulfosäure liefert ein Diamin, welches in seinen Eigenschaften mit dem von Zinin aus dem α-Dinitronaphtalin hergestellten übereinstimmt; es hat die Structur  . Die aus diesen Körpern hergestellten Diazofarbstoffe haben die Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade anzufärben.

Freund.

Beiträge zur Kenntniss der chemischen Bestandtheile von Acorus Calamus, von H. Kunz (*Arch. d. Pharm.* [3] 26, 529 bis 536). Thoms hat gezeigt, dass in dem Kalmus ein stickstofffreies Glycosid von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_{38}H_{60}O_6$ enthalten ist, welches er mit dem Namen »Acorin« bezeichnet hat. Ausserdem will er darin das Vorhandensein von Monomethylamin nachgewiesen haben. Verfasser bringt nun den Beweis, dass letzteres nicht der Fall ist und dass die von Thoms zur Analyse verwandte Substanz ein Gemenge von Ammoniumchlorid und Trimethylaminchlorhydrat vorstellte. Dass das Amin in der Wurzel nicht als solches

vorhanden, sondern erst während der Bearbeitung durch Zerlegung von Cholin entstanden ist, wurde durch Extraction der Wurzel mit verdünntem Alkohol nachgewiesen. Bei geeigneter Behandlung des Auszuges hinterbleibt denn das salzsaure Salz des Cholins, welches durch Ueberführung in die Platinverbindung identificirt wurde. Freund.

Ueber die Spaltungsproducte des Panicols, von G. Kassner (*Arch. Pharm.* [3] 26, 536—541). Im Anschluss an frühere Untersuchungen (vergl. *diese Berichte* XXI, 142, Ref. und XX, 558, Ref.) ist das Panicol etwas näher studirt worden. Zunächst hat es sich ergeben, dass die bei der Digestion mit Jodwasserstoffsäure erhaltene, bei etwa 40° siedende Flüssigkeit nicht ganz reines Jodmethyl ist. In analoger Weise entsteht beim Einschluss mit Salzsäure Chlormethyl. Der hierbei verbleibende Rückstand wurde erst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgekocht. Letzterer nimmt einen niedrig schmelzenden Körper auf, welcher nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Derselbe hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O$ und, da das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe darin nachgewiesen ist, so ergiebt sich für das Panicol $C_{13}H_{20}O$ vorläufig die Formel $C_{12}H_{17}OCH_3$. Zum Schluss werden noch die Resultate einer genauen krystallographischen Untersuchung des Panicols mitgetheilt. Freund.

Ueber die chemischen Bestandtheile der Chekenblätter (Myrthus Cheken), von Fritz Weiss (*Arch. Pharm.* [3] 26, 665 bis 682). Bei der Destillation der Chekenblätter mit Wasserdampf wurde 1 pCt. eines Oeles erhalten, welches durch Destillation in Fractionen 155—165°, 165—185°, 185—200° getrennt wurde. Das Hauptproduct (75 pCt.) ist farblos, stark lichtbrechend und geht bei 155—157° über. Die weitere Untersuchung ergab, dass der vorliegende Körper Pinen war, welches durch Verwandlung in das bei 120° schmelzende Chlorhydrat, $C_{10}H_{16}.HCl$, sowie durch Ueberführung in das bei 173° siedende Dipenten identificirt wurde. Der zweite Antheil des Oeles war sauerstoffhaltig; durch weiteres Fractioniren wurde eine bei 176° kochende Flüssigkeit erhalten. Wenn auch die Analysen nicht ganz stimmende Zahlen ergaben, so zeigte doch die charakteristische Bromverbindung, $C_{10}H_8OBr_2$, dass hier Cineol, $C_{10}H_8O$, vorlag. Aus dem letzten Antheil liess sich ein einheitlicher Körper nicht isoliren. — Die vom ätherischen Oel befreiten Blätter wurden mit Alkohol extrahirt und der Auszug eingedampft. Der gewonnene Extract (a) wurde wiederum mit heissem Alkohol aufgenommen, aus welcher Lösung sich beim Erkalten ein wachsartiger Körper ausschied. Das etwas concentrirte Filtrat setzte Krystallkrusten ab, aus welchen sich ein Körper »Chekenon« isoliren liess. Die von den Krystallkrusten befreite Flüssigkeit wurde wiederum zum Extract (b) eingedampft und mit Wasser ausgekocht. Es schied sich eine dunkel-

grüne, spröde Masse aus, die bei weiterer Behandlung einen amorphen Bitterstoff, »Chekenbitter« und eine krystallisirte Verbindung »Chekenin« lieferte. Das Wasser, mit welchem das Extract (b) ausgekocht worden war, wurde mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag gesammelt und zersetzt. Ausser Gerbsäure als Hauptproduct resultirte eine kleine Menge eines gelben Körpers »Chekenitin«. — Das Chekenon ist in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. löslich, in Wasser dagegen nicht. Es schmilzt bei 204—205°. Die Analysen deuten auf die Formel: $C_{20}H_{22}O_4$. Durch Behandlung mit einer Chloroformlösung von Chlor wurde ein bei 180—181° schmelzendes Derivat erhalten, welches in Wasser unlöslich ist und die Zusammensetzung $C_{40}H_{43}ClO_8$ hat. Das Chekenin schmilzt bei 224—225°, ist in heissem Alkohol und Aether leicht, sonst ziemlich schwer löslich und besitzt die Formel $C_{12}H_{11}O_3$. Bei der Behandlung mit Brom entstanden zwei bromfreie Körper, von denen der eine, bei 176—178° schmelzende, in Nadeln der andere, bei 196° schmelzende, in Säulen krystallisirt. Ausserdem wurden noch zwei Acetylderivate gewonnen. Das eine schmilzt bei 142° und ist eine Monoacetylverbindung von der Formel $C_{14}H_{13}O_4$; der andere Körper lieferte Zahlen, die auf eine Diacetylverbindung, $C_{16}H_{15}O_5$, hinweisen. Rauchende Salpetersäure wirkt nicht nitrirend, sondern oxydirend auf das Chekenin ein; es wurde dabei eine kleine Menge eines bei 180° schmelzenden, sauer reagirenden Körpers gewonnen. Das Chekenitin schmilzt bei 300° noch nicht; aus Eisessig gewinnt man es in schönen, gelben Krystallen. In alkoholischer Lösung erzeugt Bleiessig einen prachtvoll rothen Niederschlag, der sich am Lichte dunkel färbt. Verreibt man eine Spur des Körpers mit Wasser und fügt dann etwas Ammoniak hinzu, so tritt sofort eine smaragdgrüne Färbung auf, welche durch dunkelblau und violett in roth übergeht. Der Körper besitzt die Formel $C_{11}H_7O_6 + H_2O$; mit Essigsäureanhydrid liefert er eine farblose Acetylverbindung, die bei 202° schmilzt. Vielleicht steht das Chekenitin dem Quercetin nahe. Das Chekenbitter ist stickstofffrei.

Freund.

Ueber die Berberisalkaloïde von Ernst Schmidt und Friedrich Wilhelm (*Arch. der Pharm.* 1888 [3], **26**, 329—365. I. Hydrastin. Die Verfasser theilen zunächst eine Reihe von Analysen mit, welche die von Eykman einerseits, von Freund und W. Will andererseits aufgestellte Behauptung bestätigen, dass dem Hydrastin die Formel $C_{21}H_{21}NO_6$ zuzuertheilen ist. Von neuen Salzen etc. werden folgende beschrieben: Hydrastin-Goldchlorid, $C_{21}H_{21}NO_6 . HCl . AuCl_3$, Schmp. 76; Hydrastinpikrat, $C_{21}H_{21}NO_6 . C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$, gelbe Nadeln; Hydrastinäthyljodid $C_{21}H_{21}NO_6$, C_2H_5J, erhalten durch Digestion der freien Base mit Jodäthyl, Schmp. 205—206°. Durch Schütteln der Jodverbindung mit Chlor-

silber entsteht das Hydrastinäthylchlorid, welches nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Digerirt man die Jodverbindung mit Silberoxyd, so gewinnt man das entsprechende Ammoniumhydroxyd, $C_{21}H_{21}NO_6 . C_2H_5OH$, welches bei 225° schmilzt. II. Verhalten des Hydrastins gegen oxydirende Agentien. Es wird gezeigt, das verschiedene Oxydationsmittel das Alkaloïd in derselben Weise zerlegen, wie dies, nach den Untersuchungen von Freund und W. Will, die Salpetersäure thut. Als neu ist nur die Beobachtung zu verzeichnen, dass das Hydrastin bei der Behandlung mit Permanganat in alkalischer Lösung Nikotinsäure liefert. III. Ueber die Beziehungen des Narkotins zum Hydrastin, von Ernst Schmidt. Verf. hat durch einige Analysen nach Zeisels Methode eine weitere Bestätigung für die Beziehungen erbracht, in welchen, nach den Beobachtungen von Freund und W. Will, die beiden Alkaloïde zu einander stehen. Freund.

Ueber die chemischen Bestandtheile von Cortex Frangulae (Rhamnus frangula) und Cascara Sagrada (Rhamnus Purshiana) von Paul Schwabe (*Arch. d. Pharm.* [3], 26, 569—595). Obwohl die Faulbaumrinde bereits einer stattlichen Anzahl von Bearbeitungen als Gegenstand gedient hat, so ist dennoch die Frage über die Natur ihrer chemischen Bestandtheile nicht als abgeschlossen zu betrachten. Der Verf. hat daher diese Untersuchung wieder aufgenommen und vor Allem sich bemüht, die Rinde so zu extrahiren, dass eine Zersetzung der darin vorhandenen Verbindungen vermieden werde. Er hat dabei dieselben Körper erhalten, welche schon früher von anderen Forschern darin aufgefunden worden sind, nämlich Emodin und Frangulin. Als neu ist die Beobachtung zu verzeichnen, dass das Emodin, bekanntlich ein Trioxychinon des Methylanthracens, von der Formel $C_{15}H_{10}O_5$, mit Alkalien krystallisirbare Verbindungen giebt, während dieselben früher nur in amorphem Zustande erhalten worden waren. Durch Einwirkung von Brom auf Emodin wurden zwei Derivate gewonnen, eine Monobromverbindung, welche aus goldgelben Nadeln bestand und bei 272—274° schmolz und eine Dibromverbindung vom Schmelzpunkt 246—248°. Ausser dem bereits bekannten Mono- und Triacetylderivat des Emodins hat der Verf. ferner durch Erhitzen desselben mit Essigsäureanhydrid auf 115° eine bei 182—184° schmelzende Diacetylverbindung hergestellt. Das von dem Verf. gewonnene Frangulin bestand aus morgensternartig gruppirten Nädelchen, welche bei 228—230° schmolzen. Die Analysen weisen auf die Formel $C_{21}H_{20}O_9$. Beim Erhitzen des Frangulins mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt dasselbe in Emodin und einen Zucker, welcher nicht gährungsfähig ist und die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ablenkt. Verf. bezweifelt nicht, dass der bei der Spaltung auftretende Zucker derselbe ist, den Liebermann früher bereits aus

dem Glycosid in den Früchten von Rhamnus cathartica isolirt, als isomer mit Idulcit bestimmt und dem er den Namen »Rhamnodulcit« gegeben hat. Demnach verläuft die Spaltung des Franguline nach folgender Gleichung: $C_{21}H_{20}O_9 + H_2O = C_{15}H_{10}O_5 + C_6H_{12}O_5$. Frangulinsäure konnte als Spaltungsproduct des Franguline nicht nachgewiesen werden. Da nun die Angaben über die Eigenschaften jener Säure genau mit denen des Emodins übereinstimmen, so ist an der Identität beider Körper nicht zu zweifeln. — Cascara sagrada ist die Rinde von Rhamnus Purshiana, eines in den Küstenstrichen von West-Amerika einheimischen Strauches. Nach früheren Untersuchungen soll das active Princip ein Glycosid sein. — Verfasser hat die Rinde erst mit Aether, dann mit Alkohol ausgezogen, in den Extracten aber nur Emodin nachweisen können. Freund.

Chemische Notizen über Thee, von B. H. Paul und A. J. Cownley (*Pharm. Journ. Trans.* 1888, 24). Bezugnehmend auf die Beobachtung Kossel's (vergl. *diese Berichte* XXI, 2164), dass im Thee neben Caffeïn noch ein anderes Alkaloïd, das Theophyllin enthalten ist, weisen die Verfasser darauf hin, dass auch sie eine kleine Menge einer neuen Base darin aufgefunden haben. Freund.

Chloralcyanhydrin, von E. Utescher (*Arch. Pharm.* 713—719). Die Mittheilung enthält Angaben betreffs Prüfung des neuerdings als Heilmittel angewandten Chloralcyanhydrin auf seine Reinheit.

Freund.

Physiologische Chemie.

Ueber die Anwendung des Quecksilberchlorids als therapeutisches und prophylactisches Mittel gegen asiatische Cholera, von A. Yvert (*Compt. rend.* 107, 695). Durch Dosen von 0.02—0.04 g Quecksilberchlorid pro Tag wurde die Sterblichkeit bei asiatischer Cholera von 66 auf 20 pCt. herabgesetzt. Dasselbe Mittel hat sich als wirksames Prophylacticum erwiesen. Gabriel.

Neue Untersuchungen über die Wirkung des Aethylenchlorids auf die Cornea, von R. Dubois (*Compt. rend.* 107, 695—696). Die Wirkung des Aethylenchlorids (wie anderer flüssiger Anäesthetica) besteht zunächst darin, dass während der Narkose

Wasser aus dem Corneagewebe austritt; und die Trübung (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 577) zeigt sich erst, wenn das Gift den Körper verlassen hat. Diese Trübung, welche in einer ungleichmässigen Ueberfüllung der einzelnen Corneaschichten mit Wasser besteht, tritt auf, weil der Organismus nach Ausscheidung des Giftes in seinem Gleichgewicht gestört ist. Gabriel.

Bacteriologisch-chemische Untersuchung über die beim Aufgehen des Brotteiges wirkenden Ursachen, von C. Dünnenberger (*Arch. Pharm.* (3) 26, 544—554). Verfasser gelangt zu folgendem Hauptresultat: Die normale Brotgärung ist eine alkoholische, ob man nun als Lockerungsmittel Hefe, Hab oder Sauerteig verwendet. Als einzig wesentlicher Gärorganismus ist die Sprosshefe zu betrachten. Als Gärmaterial dient derselben die Maltose, welche aus einem Theile der Stärke des Mehles unter Einwirkung des Cerealins entsteht. Bacterien sind für die normale Brotgärung eine unnötige Verunreinigung und absolut entbehrlich. Das Aufgehen des Brotteiges wird in erster Linie bewirkt durch die bei der alkoholischen Gährung auftretende Kohlensäure. Ferner sind infolge der durch die Backofentemperatur bedingten Expansion, resp. Vergasung an der Wirkung betheiligt: Luft, Alkohol und Wasser und weiterhin in accessorischer, untergeordneter Weise noch allfällige, durch Bacterien gebildete, flüchtige Fettsäuren. Freund.

Die Beziehungen zwischen der Dichtigkeit und den reizenden Wirkungen der Chlornatriumlösungen, von Carslaw (*Arch. f. Anat. u. Physiol.* [Physiol. Abtheilung] 1887, 429—451).

Ueber die Aufsaugung aus den subcutanen Lymphsäcken beim Frosch, von J. Archarow (*Arch. f. Anat. u. Physiol.* [Physiol. Abtheilung] 1887, 377—388). Indigcarminlösung dringt aus den Lymphsäcken unmittelbar in die Blutcapillaren ein, ohne Betheiligung der Lymphherzen. Temperaturerhöhung, Beschleunigung des Herzschlages und Körperbewegungen beschleunigen die Aufsaugung. Herter.

Das Verhalten der Harnabsonderung während der Nacht, von C. Posner (*Arch. f. Anat. u. Physiol.* [Physiol. Abtheilung] 1887, 389—399). Wenn auch die normale Harnblase unter Umständen Wasser und gelöste Stoffe zu resorbiren vermag[1]), so findet diese Resorption nach Verfasser doch unter physiologischen Verhältnissen nicht statt. Brücke erklärte die meist bedeutende Concentration des Morgenharns durch eine Eindickung desselben

[1]) Vergl. Herbert Ashdown, *Journ. of anat. and physiol.*, January 1887.

in der Blase. Diese Eindickung findet aber nicht statt, denn als Posner bei verschiedenen Versuchspersonen um 1 h, 4 h und um 7 h die Blase entleeren liess, constatirte er, dass im Laufe der Nacht anfangs ein schwerer und spärlicher, später ein immer leichterer und besonders gegen Morgen reichlicher (Quincke's Harnfluth) Harn abgesondert wurde. (Das öftere Aufwecken hatte, in Uebereinstimmung mit Quincke, eine Vermehrung der Harnmenge und der festen Bestandtheile zur Folge.) Edlefsen [1]) beobachtete, dass, wenn man nach langer Nachtruhe in drei Portionen urinirt, die erste Portion (die tiefste Schicht) den schwersten Harn liefert und die beiden folgenden einen immer leichteren. Dieses Verhalten, welches Posner bestätigte, besonders nach reichlicher abendlicher Getränkzufuhr, ist mit obigem Befund schwierig zu vereinbaren; Verfasser glaubt die Schichtung des Harns in der Blase durch Aufsteigen des leichten Morgenharns durch den schweren Nachtharn hindurch erklären zu können. Herter.

Ueber das Verhalten des Benzoësäureanhydrids im Organismus, von E. Salkowski (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1887, 961—963). 0.5 g Benzoësäureanhydrid wird durch Digestion mit 10 g Fleisch oder Eiweiss [auch wenn coagulirt [2])] und 100 g Wasser bei 40° fast völlig in Benzoësäure übergeführt, ohne dass Fäulniss eintritt. Durch die Verdauungssäfte wird diese Spaltung nicht so vollständig bewirkt, es ist daher anzunehmen, dass ein Theil unverändert resorbirt wird. Hunde vertragen 3—5 g, Kaninchen 1 g des Anhydrid *pro die* ohne Störung, dasselbe wird als Benzoësäure resp. Hippursäure im Harn ausgeschieden. Die antiseptische Wirkung im Darmkanal giebt sich durch mässige Abnahme der Aetherschwefelsäuren zu erkennen. Die Wirkung auf den Eiweisszerfall ist beim Hund im Stickstoffgleichgewicht gering und nicht grösser als die der Benzoësäure und ihres Natriumsalzes. — Benzaldehyd und Salicylaldehyd wirken an sich antiseptisch; letzterer wird von Thieren gut vertragen und erscheint als Salicylsäure im Harn. Herter.

Ueber Secretion und Resorption im Dünndarm, von J. Röhmann (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 41, 411—462). Röhmann setzte auf Veranlassung von Heidenhain, zum Theil mit Unterstützung von Schwersenski die Untersuchungen von Gumilewski (*diese*

[1]) *Arch. f. d. ges. Physiol.* 2 und 7.

[2]) Es handelt sich also nicht um die spaltende Wirkung lebender Zellen, welche Nencki (*Therap. Monatshefte* 1887, November) für das Salol beobachtete.

Berichte XX, Ref. 521) an Hunden mit Thiry-Vella'scher Darmfistel fort. Während der Versuche wurden die in die Bauchwand eingeheilten offenen Enden der isolirten Darmschlinge durch mit Wasser gefüllte Gummiballons geschlossen. Ueber die Secretion des Darmsaftes, welcher nach Verfasser ein Product der Lieberkühnschen Drüsen ist, sind die Angaben der Autoren sehr widersprechend. Röhmann erklärt die Widersprüche durch abweichendes Verhalten der verschiedenen Abschnitte des Dünndarms[1]. Der obere Theil des Dünndarms secernirt erheblich weniger als der untere Theil. Als zweckmässiger Reiz für die Secretion diente das Einfüllen mässiger Mengen indifferenter Flüssigkeit; die Quantität des Secrets wurde durch die Alkalescenz gemessen, welche die Flüssigkeit beim Verweilen in der Darmschlinge annahm. Bei Hund I (auch von Gumilewski benutzt) mit unterer Fistel (Länge der Darmschlinge 11 cm) entsprach die Alkalescenz 0.0449—0.0915 g. Na_2CO_3, bei Hund II mit oberer Fistel (Länge 20 cm) nur 0.0037—0.0403 g. Für Hund I wurde die Menge des secernirten Darmsaftes berechnet unter Annahme eines constanten Gehalts von 0.44 pCt. Natriumcarbonat. Während der Versuche zeigte dieser Gehalt nur unbedeutende Schwankungen. (Nach einer mehrwöchentlichen Pause betrug derselbe zunächst nur 0.27 pCt.). Wechsel der Ernährung sowie Zufuhr von Natriumacetat oder Salzsäure war ohne Einfluss auf die Alkalescenz des Darmsaftes[2]. — Saccharificirung von Stärkekleister sowie Inversion von Rohrzucker findet im oberen Theil des Dünndarms, nicht im unteren, statt; die Resorption des gebildeten Traubenzuckers erfolgt übrigens so schnell, dass derselbe in dem Fistelinhalt sofort nach der Entleerung nicht nachweisbar ist. Folgendes sind die für die Resorption aus den Darmschlingen in einer Stunde erhaltenen Maximalwerthe (in G):

	Hund	Stärke	Pepton	Rohrzucker	Traubenzucker
Obere Fistel . .	II	1.00	1.77	1.80	2.70
Untere Fistel. .	I	0.15	0.13	0.25	1.78
» » . .	III[3]	0.47	1.44	1.89	2.83

[1] In Uebereinstimmung mit Lannois und Lépine, *Mém. lus à la soc. de biolog.* Paris 1882, 3—5; *Arch. de physiol.* 1883, [3], I, 92. Vergl. auch Schiff, *Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1868, 357.

[2] Verfasser bestätigte die Angabe Quincke's (*Arch. f. Anat. u. Physiol.* 1868), dass Kaliumjodid und Bromid sowie Natriumbromid nicht aber Kaliumferrocyanid in das Darmsecret übergehen.

[3] Länge der Darmschlinge bei Hund III 30 cm.

Nach Verfasser werden sicher Stärke und Rohrzucker im oberen Theil des Dünndarms besser resorbirt als im unteren, ob dasselbe auch für Traubenzucker und Pepton gilt (wie Lannois und Lépine (loc. cit.) angegeben) hält derselbe für zweifelhaft. — In ausgedehnten Versuchsreihen wurden von Röhmann gleiche Volumina verschiedener Lösungen in die Darmschlingen eingebracht und nach je einer Stunde behufs Analyse wieder ausfliessen lassen. Fast ausnahmslos überwog bei Hund I die Resorption über die gleichzeitig stattfindende Secretion. Die letztere war am geringsten bei Einbringung von Traubenzuckerlösungen, stärker bei Rohrzucker, noch stärker bei Amylum und Pepton; die Resorption von Wasser war am bedeutendsten bei Traubenzucker und Pepton, kaum geringer bei Stärkekleister, vielleicht etwas geringer bei Rohrzucker in der ersten Stunde. Das Volum der eingebrachten Flüssigkeit nimmt am meisten ab bei Traubenzucker-, am wenigsten bei Peptonlösungen. — Die Secretion erfolgt nicht nach einfachen physikalischen Gesetzen, denn sie nahm mit der Concentration der injicirten Lösungen nicht bei allen Substanzen zu, und die mit 0.44 pCt. Natriumcarbonat enthaltendem Stärkekleister angestellten Versuche ergaben keine regelmässigen Resultate. — Die Resorption ist ebenfalls kein einfacher endosmotischer Vorgang. Wie Gumilewski (loc. cit.) bereits für Natriumchlorid feststellte, werden die festen Bestandtheile unabhängig vom Wasser resorbirt; vergl. folgende Tabelle:

In den Darm injicirte Flüssigkeit	Concentration, in welcher die resorbirte Flüssigkeit den Darm verlässt	
	in Std. I	in Std. II
Stärkekleister . . . 1.0 pCt.	0.48 pCt.	0.42 pCt.
Rohrzucker . . . . 0.5 »	0.77 »	0.61 »
» . . . . 1.0 »	1.09 »	0.78 »
» . . . . 2.0 »	1.97 »	1.58 »
Traubenzucker . . . 1.0 »	1.25 »	1.23 »
» . . . 2.0 »	2.20 »	1.94 »
» . . . 3.0 »	3.30 »	2.64 »

Nach v. Becker, Funke, Gumilewski, welche mit Traubenzucker, Pepton und Natriumsulfat arbeiteten, wird aus concentrirteren Lösungen von der betreffenden Substanz mehr absorbirt als aus verdünnteren, doch existirt für jede Substanz nach Verfasser ein Optimum der Concentration; für Traubenzucker liegt dasselbe

bei 5—6 pCt. Die Schnelligkeit der Resorption steht nicht im Verhältniss zur Diffusion, denn während die Diffusionsgeschwindigkeit von Natriumsulfat sich zu der von Rohrzucker verhält wie 1.15 : 1[1]), wird letzterer fast zehnmal leichter absorbirt als ersteres; das Maximum der Concentration, bei welcher aus 20 ccm Lösung die Substanzen in der Darmschlinge binnen einer Stunde noch eben vollständig resorbirt wurden, betrug für Traubenzucker 2—3 pCt., Rohrzucker ca. 1 pCt., Pepton unter 0.5 pCt., Natriumsulfat unter 0.125 pCt. Auch die Resorption des Wassers wird durch starke Concentration der Salzlösungen herabgesetzt[2]). Mit der Zeit nimmt, wie obige Tabelle zeigt, die Resorption der festen Bestandtheile ab, was Verfasser durch Ermüdung erklärt; die Resorption des Wassers nahm nur bei Stärkekleister ab, bei Lösungen von Zucker oder Pepton dagegen zu. Herter.

Ueber das Aussalzen der Eiweisskörper und anderer colloïder Substanzen, von Otto Nasse (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 41, 504—514[3])). In den von Nasse in Gemeinschaft mit A. Krüger vorgenommenen Versuchen wurden (im allgemeinen bei Zimmertemperatur[4]) Lösungen von Ammonium- und von Magnesiumsulfat mit je einem Tropfen der Colloïdlösung versetzt und beobachtet, bei welcher Concentration Trübung eintrat. α-Glutin (Gelatine), welches ebenso wie die übrigen Glutine (durch verschieden langes Erhitzen mit Wasser daraus erhaltene, nicht mehr gelatinirende Producte) bei 30° untersucht wurde, gab Trübung, wenn die Concentration der $(NH_4)_2SO_4$-Lösung (a) 12.4 g, die der $MgSO_4$-Lösung (b) 14.8 g in 10 ccm betrug, das Verhältniss $\frac{a}{b} = 0.84$ blieb auch für die zur Ausfällung der übrigen Glutine erforderlichen steigenden Salzmengen constant. In ähnlicher Weise wie die Salzmengen steigen auch die zur Fällung der verschiedenen Glutine erforderlichen Mengen Alkohol. Das spricht dafür, dass die Ausfällung von der wasseranziehenden Kraft der Fällungsmittel abhängt. — Für Amidulin resp. Glycogen-

---

[1]) Bestimmung des endosmotischen Aequivalents mehrerer chemischer Verbindungen von C. E. E. Hoffmann. C. Eckard's *Beitrag z. Anat. u. Physiol.* 2, 80, 1860.

[2]) Abweichend von Leubuscher, *Sitzungsber. d. Jenaischen Ges. f. Med. u. Naturw.* 1886, 5. Febr.

[3]) Vergl. *ibid.* 11, 140 und *diese Berichte* XIX, 569.

[4]) Bei höherer Temperatur ist im allgemeinen mehr Salz zur Ausfällung erforderlich, doch tritt in einer mit Magnesiumsulfat bis zu beginnender Fällung versetzten Glycogenlösung beim Erhitzen eine starke Trübung ein, welche bei der Abkühlung wieder verschwindet.

dextrin[1]) wurde a und b gefunden gleich 20 g und 10.5 resp. 44.7 und 22.7; $\frac{a}{b}$ war in beiden Fällen 1.99. — Versuche, welche mit Lösungen gemischter Albuminstoffe angestellt wurden, ergaben für $\frac{a}{b}$ Schwankungen von 0.85 bis 1.02; auch bei Anwendung von Natriumhyposulfit wurden keine constanten Verhältnisszahlen gefunden. Hier wirkt wahrscheinlich chemische Verwandtschaft mit. Aus den von Lewith (*dieser Band*, pag. 444) mitgetheilten Zahlen berechnet Verfasser $\frac{a}{b}$ für Globulin zu 0.84. Herter.

Aphoristisches über Zuckerbildung in der Leber, von J. Seegen (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 41, 515—532). Seegen vertheidigt seine Lehre von der physiologischen Zuckerbildung in der Leber aus Albuminstoffen und Fett[2]). Für die Bildung aus Fett führt er analoge Beobachtungen von Peters, Boussingault, Planta an Keimpflanzen an. — Der Mehrgehalt an Zucker im Blut der Lebervenen gegenüber dem der Pfortader ist durch die Annahme einer Concentrirung des Blutes beim Durchströmen der Leber erklärt worden. Verfasser fand aber in 5 vergleichenden Bestimmungen den durch Trocknen bei 100° bestimmten Wassergehalt der beiden Blutarten bald nach der einen, bald nach der anderen Seite um 0.5 bis 1.4 pCt. differirend (das Pfortaderblut enthielt 79.8 bis 76.6, das der Lebervene 80.1 bis 75.2 pCt. Wasser)[3]). — Dass die zur Blutentnahme dienenden Operationen die Zusammensetzung des Blutes nicht wesentlich beeinflussen, geht aus einer Versuchsreihe hervor, in der das Pfortaderblut an zweiter Stelle entnommen wurde; in der Lebervene wurde gefunden 0.223 bis 0.300 pCt. Zucker, in der Pfortader 0.120 bis 0.208 (in der Carotis 0.13 bis 0.19 pCt.) — Schliesslich wendet sich Seegen gegen die Ausführungen von Girard[4]). Der Zuckergehalt der frischen Leber kann nicht nach Girard allein auf das darin enthaltene Blut bezogen werden. Girard konnte die Zuckerbildung in der isolirten Leber bei unverändertem Glycogengehalt (Seegen und Kratschmer, *diese Berichte* XIII, 2090, XIV, 1575) nicht bestätigen, weil er zu spät (nach 24 Stunden) untersuchte, wo der Glycogenbestand schon abzunehmen pflegt. Girard's Versuche mit den Lebern kranker Thiere sind für normale Verhältnisse nicht beweisend. Herter.

---

[1]) Auch Glycogen lässt sich durch die obigen Sulfate aussalzen.

[2]) Zusammengefasst in »*Studien über Stoffwechsel im Thierkörper*«, Berlin 1887.

[3]) C. Flügge (*Zeitschr. f. Biolog.* 13) fand ebenfalls keinen constanten Unterschied. Vergl. auch Drosdoff, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 1.

[4]) *La semaine médicale* 1887, No. 32 und *dieser Band*, pag. 482.

Zur Frage der Zuckerbildung in der Leber, von M. Abeles (*Wien. med. Jahrbücher* 1887, 383[1]). Abeles bestätigt den Befund von Seegen (*diese Berichte* XVIII, Ref. 33), dass das aus der unterbundenen Vena cava bei Hunden nach v. Mering-Basch[2]) entnommene Lebervenenblut etwa doppelt so zuckerreich (circa 0.2 pCt.) gefunden wird als das Pfortaderblut. Nach Einspritzung von Morphium stieg der Zuckergehalt des Blutes zunächst um $^1/_3$, später um $^3/_5$; Chloroformnarcose sowie Dyspnoe war ohne Einfluss. — Als in einer zweiten Versuchsreihe an chloroformirten Hunden das Blut der Lebervenen direct mittels Bernard-Strickerscher Canule (*dieser Band*, pag. 33) gewonnen wurde, enthielt dasselbe nur wenig mehr Zucker als das der anderen Gefässe. Verfasser schliesst daraus, dass die Zuckerbildung in der Leber in dem von Seegen angegebenen Umfang nicht bestehe (vergl. folgendes Referat).

Herter.

Einfluss von Chloroform, von Morphium und von Curare auf Zuckerbildung und Zuckerumsetzung, von J. Seegen (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1888, 257—260, 275—278). Seegen vervollständigt seine Angaben (*dieser Band*, pag. 33) über die durch die Chloroformnarcose bewirkte Herabsetzung der Zuckerbildung in der Leber, gemessen an der Differenz zwischen Pfortader- und Lebervenenblut. Er fand diese Differenz manchmal bis auf 0.02 pCt. herabgesetzt; in einzelnen Fällen blieb dieselbe jedoch in normaler Höhe erhalten. Aehnlich wirkte die Curarisirung, während die Morphiumnarcose weniger stark herabsetzend wirkte. (Das Lebervenenblut wurde auf drei verschiedene Methoden gewonnen.) — Die genannten Gifte hemmen die Umsetzung des Zuckers, wie aus der Erhöhung des Zuckergehalts im arteriellen Blut hervorgeht. Nach der Chloroformnarcose wurde bis 0.334 pCt. Zucker im Carotisblut gefunden, nach Curarisirung bis 0.280, nach Morphiuminjection bis 0.278 pCt. (vergl. Abeles, vorhergehendes Referat). Aehnliche Erhöhung beobachtete Verfasser nach Unterbindung der Vena cava in der Bauchhöhle.

Herter.

Untersuchungen über den Eiweissbedarf des Menschen, von Felix Hirschfeld (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 41, 533—565). Wie aus einer Versuchsreihe von Beneke[3]) und aus den Bestimmungen von Pflüger und Bohland (*diese Berichte* XIX, Ref. 217) und von Bleibtreu und Bohland (*ibid.*, pag. 573) hervorgeht, scheint der

---

[1]) Vorläufige Mittheilung. *Anzeiger der K. K. Gesellschaft der Aerzte in Wien*, No. 18.

[2]) *Archiv f. Anat. u. Physiol.* 1877, physiol. Abtheil., 379.

[3]) *Zur Ernährungslehre des gesunden Menschen.*

Mensch mit einem geringeren Stickstoffumsatz auskommen zu können als man bisher annahm. Dafür sprechen auch Angaben von Parkes,[1]) und von Rubner[2]). Auf Veranlassung von Landwehr führte Verfasser nun bei sich selbst Versuche mit sehr eiweissarmer Nahrung aus. Hirschfeld, 24 Jahre alt, schied bei gewöhnlicher Kost mit ca. 100—130 g Eiweiss 16—20 g Stickstoff im Harn aus. In zwei je 15 resp. 10tägigen Versuchsreihen wurde täglich im Durchschnitt nur 38.89 resp. 38.4 g stickstoffhaltiger Substanz mit 6.0 resp. 6.11 g Stickstoff aufgenommen[3]). Nach wenigen Tagen fiel die Stickstoffausscheidung unter diese Werthe, auf 5.14 resp. 5.01 g. Das Körpergewicht sank in Reihe I nur um ca. 1/2 kg, in Reihe II blieb es constant. Während der Versuchstage wurde beträchtliche körperliche Arbeit geleistet. Verfasser sieht es nicht für entschieden an, dass der Mensch auf die Dauer mit so wenig Eiweiss auskommen könne, hält es aber für sehr fraglich, ob die Eiweisszufuhr in der gebräuchlichen Menge zur Erhaltung der körperlichen Leistungsfähigkeit nothwendig sei. Herter.

Analytische Chemie.

Ueber die Trennung von Kobalt und Nickel durch die Nitritmethode, von Baubigny (*Compt. rend.* 107, 685—686). Bei der Trennung von Kobalt und Nickel mittelst Kaliumnitrits dürfen bekanntlich keine Erdalkalien anwesend sein, weil sonst gleichzeitig das Nickel als $Ni(NO_2)_2 + Ba(NO_2)_2 + 2KNO_2$ ausfällt. Nach des Verfassers Beobachtung muss auch Blei abwesend sein (was besonders zu beobachten ist, da das technische Alkalinitrit in Folge seiner Darstellungsweise leicht bleihaltig ist); versetzt man nämlich eine Lösung von Nickelacetat und Kaliumnitrit mit etwas Bleisalz, so fällt ein orangegelber Niederschlag. Derselbe enthält Kali, Blei und Nickel und scheint ein Gemisch verschiedener Körper zu sein, da das Verhältniss zwischen Blei und Nickel in der Fällung abhängt von dem Verhältnisse der beiden Metalle in der angewandten Lösung. Gabriel.

---

[1]) *Proc. roy. soc.* 127, 1871.

[2]) *Zeitschr. f. Biolog.* 15, 1879.

[3]) In Versuchsreihe I betrugen durchschnittlich die Fette 172.6, die Kohlehydrate 358.3 g. In 2 L Bier wurden 74.2 g Alkohol zugeführt. Diese Kost entsprach ca. 3750 Cal., die ähnlich zusammengesetzte in Reihe II ca. 3916 Cal. Je ca. 40 pCt. des Wärmewerthes kam auf Kohlehydrate und Fette, fast 15 pCt. auf den Alkohol, 4.2 resp. 4.0 pCt. auf das Eiweiss.

Trennung des Calcium von Baryum und Strontium, von Kupferschläger (*Bull. soc. chim.* 49, 854). Verfasser schlägt vor, die Carbonate der drei alkalischen Erden in Nitrate umzuwandeln und durch wiederholtes Eindampfen von Säure zu befreien. Aus dem Rückstande werden durch viermaliges behandeln mit kleinen Mengen absoluten Alkohols, dem man wachsende Mengen Aether, zuletzt bis zur Gleichheit der Volume, zusetzt, Baryum- und Strontiumnitrat ausgezogen. Nachdem man die beiden Nitrate in wässerige Lösung übergeführt hat, fällt man das Baryum durch eine kaltgesättigte Lösung von Kaliumbichromat und zuletzt das Strontium durch verdünnte Schwefelsäure unter Erwärmung. Schertel.

Neue allgemeine Methode zur Trennung und volumetrischen Bestimmung der Säuren. Anwendung auf die Bestimmung der Schwefelsäure, von G. Linossier (*Bull. soc. chim.* 50, 46—47). Dieses Verfahren ist anwendbar zur Bestimmung aller Säuren, welche mit einem Metalle, das durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbar ist, eine unlösliche Verbindung eingehen. Hat man Schwefelsäure zu bestimmen, so wird die Lösung des Sulfates, welche etwa 0.05—0.1 g Schwefelsäure enthält, in einer Schale mit dem doppelten Volum starken Alkohol versetzt, zum Sieden erhitzt und durch einen geringen Ueberschuss von Bleiacetat gefällt. Nach dem Erkalten giebt man die über dem Niederschlage stehende klare Flüssigkeit durch ein kleines Filter und wäscht den Niederschlag durch Decantation mit einer Mischung von 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Wasser. Man ist bestrebt, so wenig als möglich von dem Niederschlage auf das Filter zu bringen. Wird ein Tropfen des Waschwassers durch Schwefelwasserstoffwasser nicht mehr gefärbt, so setzt man den Trichter auf eine passende Flasche und giebt eine gesättigte Lösung von Schwefelwasserstoff auf das Filter. Das in der Schale befindliche Bleisulfat wird ebenfalls unter Umrühren wiederholt mit Schwefelwasserstofflösung behandelt und zuletzt das Bleisulfid auf das Filter gebracht und solange mit Hydrothionlösung gewaschen, bis das Filtrat keine Reaction mehr mit Orange Poirrier zeigt. Man fügt sodann einige Tropfen des genannten Indicators zu der Flüssigkeit in der Flasche und titrirt mit $^1/_{10}$ Normalnatron. Schertel.

Ueber die Bestimmung des Fluors in den durch Schwefelsäure aufschliessbaren Verbindungen, insbesondere in den natürlichen Phosphaten, von Henri Lasne (*Bull. soc. chim.* 50, 167—170). Man wägt von der fluorhaltigen Substanz soviel ab, dass der Fluorgehalt annähernd 0.2 g Fluorcalcium entspricht, mischt mit 10 g reinem Quarzsand, bringt die Mischung in eine völlig trockene Kochflasche, welche 50 ccm concentrirte Schwefelsäure enthält und bewirkt die Entwickelung von Fluorsilicium, wie bei dem bekannten Verfahren

von Fresenius, nur mit dem Unterschiede, dass man eine Beimischung von Kohlensäure oder schwefliger Säure (eine Folge der Einwirkung organischer Substanz auf Schwefelsäure) nicht zu vermeiden braucht. Der durch die Entwickelungsflasche geleitete trockene Luftstrom führt das Fluorsilicium in einen aus zwei Waschflaschen gebildeten Absorptionsapparat. Die erste Flasche enthält 25 ccm 10procentiger, die zweite ein gleiches Volumen 2procentiger Natronlauge. Die in die erste Waschflasche tauchende Zuleitungsröhre muss unten in ein etwa 15 mm weites Röhrenstück auslaufen, damit keine Verstopfung durch Kieselsäure eintrete. Wenn aus der Schwefelsäure keine feinen Luftbläschen mehr aufsteigen, was nach einer Stunde etwa geschehen wird, lässt man ohne Unterbrechung des Luftstromes erkalten und bringt den Inhalt der Absorptionsflaschen sammt den Spülwassern in ein Fläschchen, welches 125 ccm fasst und mit Marke versehen ist; das Kölbchen darf nicht vollgefüllt sein. Man erhitzt nun die stark alkalische Flüssigkeit zum Sieden und erhält sie darin etwa $^1/_4$ Stunde lang, um das Fluorsilicat in ein Gemenge von Fluorid und Silicat zu spalten. Dann fügt man einige Tropfen Phenolphtalein hinzu und leitet Kohlensäure hindurch bis zur Entfärbung. Die Lösung wird nun $^1/_2$ Stunde lang auf etwa 50° erwärmt und während dieser Frist von Zeit zu Zeit mit etwas Ammoniumcarbonat versetzt, wodurch die Kieselsäure fast vollständig niedergeschlagen wird. Man kühlt hierauf die Lösung rasch ab, füllt das Kölbchen bis zur Marke und filtrirt durch ein grösseres Faltenfilter in ein trockenes Glas. Von dem Filtrate hebt man 100 ccm zur weiteren Analyse ab. Befürchtet man, dass noch Kieselsäure gelöst sein könnte, so versetzt man die abgemessenen 100 ccm mit einer kleinen Menge Zinkoxyd in ammoniakalischer Lösung und kocht, bis alles Ammon verjagt ist. Um heftiges Stossen zu vermeiden, leitet man während dieser Operation einen Luftstrom durch die Flüssigkeit; darauf filtrirt man und wäscht aus. Das Filtrat wird mit einigen Tropfen Tropäolinlösung versetzt und mit reiner verdünnter Salzsäure sorgfältigst neutralisirt. Man fügt eine Lösung von Natriumcarbonat hinzu, welche 0.5 g wasserfreies Carbonat enthält, kocht auf und versetzt mit Chlorcalcium in geringem Ueberschuss. Das Gemenge von Fluorcalcium und Calciumcarbonat behandelt man in bekannter Weise, um reines Fluorcalcium zu gewinnen. — Verfasser will nach diesem Verfahren den Fluorgehalt der natürlichen Phosphate sehr genau ermittelt haben; doch giebt er keine Versuchszahlen.

Schertel.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Meteoriten von Alfianello und Concepcion, von C. Friedheim (*Sitzungsber. d. Akademie d. Wissensch. zu Berlin* XII, 1—23). Der am 16. Februar 1883 gefallene Meteorit von Alfianello, welcher schon wiederholt unter-

sucht worden ist, enthält nach der ausführlich mitgetheilten Analyse des Verfassers neben metallischem Eisen (Nickel-Kobalt), Schwefeleisen und Chromeisen, Olivin, Broncit und Augit. — Ein im Winter 1880 in der Nähe von Concepcion gefallener Meteorit gehört zu den seltenen kohlehaltenden Meteoriten. Das Material zeigte sich durch und durch zersetzt; es enthielt alle den Meteoriten eigenthümlichen Stoffe, deren ursprüngliche Vertheilung sich aber nicht feststellen liess. F. Myllus.

Ueber die Verwendung der Tetrazofarbstoffe des Diphenyls und Stilbens in der Maassanalyse, von Ludwig Storch (*Ber. d. österr. Gesellsch. z. Förd. d. chem. Ind.* 9, 95—102). Von den in der Ueberschrift genannten Farbstoffen eignet sich am besten Benzopurpurin B, insbesondere zum Nachweis kleiner Mengen von Alkali. Man vermag mit Hülfe dieses Farbstoffs Pyridinbasen neben Ammoniak zu bestimmen. Die Abhandlung enthält zahlreiche Beobachtungen, betreffs welcher auf das Original verwiesen werden muss. F. Myllus.

Ein Vorschlag zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Harzöl in Mineralschmieröl, von Ludwig Storch (*Ber. d. österr. Gesellsch. z. Förd. d. chem. Ind.* 9, 93). Die Eigenschaft, sich mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure roth zu färben, theilen die Harzöle mit den Harzsäuren, für welche sie von Liebermann (*diese Berichte* XVII, 1884) gefunden worden ist; mit ihrer Hülfe vermag man Harzöle qualitativ in Mineralölen, jedoch nicht in fetten Oelen, nachzuweisen. Für die quantitative Bestimmung wird die Methode von Mayer, welche auf der Extraction des Oeles mit Alkohol beruht, modificirt. F. Myllus.

Zur Kenntniss des Lithiumcarbonates, von F. A. Flückiger (*Arch. Pharm.* [3], 26, 543). Die Notiz enthält einige Beobachtungen bezüglich der Löslichkeit des Lithiumcarbonates. Freund.

Ueber Prüfung von kohlensaurem Kali, von E. Bohlig (*Arch. Pharm.* [3], 26, 541). Verfasser kritisirt eine von Marquart vorgeschlagene Methode zur Prüfung des kohlensauren Kalis mittelst Silbernitrat. Freund.

Trennung des Bleis vom Wismuth, von Hermann Herzog (*Chem. News* 1888, 58, 129). Der Verfasser bespricht erst die gebräuchlichen Methoden zur Trennung des Wismuths vom Blei und bringt dann ein Verfahren in Vorschlag, welches darauf beruht, dass in neutraler Lösung Wismuth durch essigsaures Natron als basisches Acetat gefällt wird. Freund.

Practische Methode zur Bestimmung von Quecksilber im Harn, von Hielbig (*Pharm. Zeitschr. f. Russland* 1888, XXVII, 455—458). 100 ccm des Harns werden mit 10 ccm verdünnter Salzsäure und einigen Kupferspähnen stark eingedampft, wobei sich das Quecksilber auf letzteren niederschlägt. Sie werden gewaschen, getrocknet und in einem Röhrchen erhitzt. Das Quecksilber sublimirt und wird durch Ueberleiten von Joddämpfen in Jodid verwandelt.

Freund.

Ueber eine neue maassanalytische Methode zur Bestimmung des Quecksilberchlorids, von G. Kassner (*Arch. Pharm.* [3], 26, 595—604). Die Methode ist bisher hauptsächlich zur Bestimmung des Gehaltes an Sublimat in Verbandstoffen benutzt worden und beruht darauf, dass, wenn man Quecksilberchlorid mit Brechweinstein und phosphorsaurem oder essigsaurem Natron zusammenbringt, eine Umsetzung in Calomel und Antimonsäure eintritt:

$$4\,HgCl_2 + Sb_2O_3 + 2\,H_2O = 4\,HCl + Sb_2O_5 + 4\,HgCl.$$

Hat man also eine bekannte, überschüssige Menge von Brechweinstein zugefügt, so lässt sich im Filtrat durch Titration mit Jodlösung die Menge der nicht verbrauchten antimonigen Säure ermitteln. Zahlreiche Versuche haben dem Verfasser die Gewissheit erbracht, dass die Reaction in der That jener Gleichung gemäss verläuft. (Siehe auch *diese Berichte* XXI, 549.)

Freund.

Ueber die Bestimmung von Phosphor in Eisen und Stahl, von Porter W. Shimer (*Chem. News* 1888, 58, 165). 1 g Eisen wird in 20 ccm Salpetersäure gelöst, 20 ccm Kaliumpermanganatlösung von gewisser Concentration werden dann hinzugefügt und das gebildete Superoxyd mittelst etwas Salzsäure in Lösung gebracht. Man fügt dann Schwefelsäure zu dem Gemisch, erhitzt bis sich Dämpfe der letzteren entwickeln, löst den Rückstand in verdünnter Salpetersäure und filtrirt. Im Filtrate wird die Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat gefüllt.

Freund.

Practische Notizen zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Roheisen, von Gustav Weissmann (*Chem.-Ztg.* 1888, XII, 858). Die Notiz schliesst sich an die von O. Gmelin angegebene Methode der Kohlenstoffbestimmung im Roheisen an.

Freund.

Neue Methoden zur Bestimmung von Schwefel in Stahl und Eisen, von J. O. Arnold und Henry J. Hardy (*Chem. News* 1888, 58, 41). Verfasser haben zur Bestimmung des Schwefels in Stahl und Eisen zwei Methoden ausgearbeitet, eine calorimetrische, welche annähernde Resultate giebt und nur 20 Minuten in Anspruch nimmt, und eine volumetrische, die vollkommen genau ist und in etwa zwei.

Stunden ausgeführt werden kann. Beide Methoden basiren darauf, dass der Schwefel, wenn das fein zertheilte Metall mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt wird, als Schwefelwasserstoff entweicht. Die zur Anwendung gelangenden Apparate sind durch Abbildungen erklärt. Freund.

Ueber die Bestimmung von Schwefel in Eisen und Stahl, von James Morgan (*Chem. News* 1888, **58**, 63). Verfasser kritisirt die verschiedenen, zur Bestimmung des Schwefels im Eisen in Vorschlag gebrachten Methoden. Freund.

Entdeckung und Bestimmung von Wismuth und Lithium in metallischem Eisen und in Schlacken, von H. N. Warren (*Chem. News* 1888, **58**, 27). Verfasser hat in einigen Eisensorten ganz geringe Mengen von Wismuth und Lithium nachgewiesen. In den entsprechenden Schlacken, welche etwas mehr von jenen Metallen enthielten, wurden die letzteren quantitativ bestimmt. Freund.

Volumetrische Bestimmung von Brom, von John Tsawao White (*Chem. News* 1888, **57**, 233 und 245). Wenn man ein Bromid in Lösung mit Kaliumpermanganat und Aluminiumsulfat erhitzt, so wird nach den Beobachtungen des Verfassers das Brom in Freiheit gesetzt, während gleichzeitig vorhandene Chloride und Jodide nicht zersetzt werden. Dieses Verhalten soll zur volumetrischen Bestimmung in der Weise verwendet werden, dass man das freie Brom in einem Strome von Kohlendioxyd in eine Lösung von Jodkalium überdestillirt und die Menge des ausgeschiedenen Jods durch Titration mit unterschwefligsaurem Natrium ermittelt. Freund.

Notiz über die Einwirkung von Petroleum auf Blei, von William Fox (*Chem. News* 1888, **58**, 39). Das Pulver, welches sich abscheidet, wenn Blei längere Zeit mit Petroleum in Berührung bleibt, besteht nach den Analysen des Verfassers aus Bleihydroxyd, Bleicarbonat und etwas valeriansaurem Blei. Freund.

Einige nachträgliche Bemerkungen über die Löslichkeit des Gypses, von A. Goldammer (*Pharm. Centralh.* 1888, IX, 375). Erwiderung auf die Angriffe von Raupenstrauch (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 549). Freund.

Die lösende Wirkung von weinsaurem Natronkali auf die metallischen Hydrate, von H. N. Warren (*Chem. News* 1888, **57**, 223). Es wird darauf hingewiesen, dass das Salz nicht nur Antimonoxychlorid, sondern auch die entsprechende Wismuthverbindung löst,

so dass eine Unterscheidung beider auf diese Weise nicht möglich ist. Ebenso lösen sich fast alle Zinnverbindungen in einer neutralen, weinsauren Lösung auf, während Cadmiumcarbonat darin unlöslich ist.

Freund.

Notiz über die volumetrische Bestimmung der Harnsäure, von A. M. Gossage (*Chem. News* 1888, **57**, 243). Haycraft hat kürzlich eine Methode zur volumetrischen Bestimmung der Harnsäure vorgeschlagen, welche darin besteht, dass man 25 ccm Urin nach vorherigem Zusatz von Natriumcarbonat und Ammoniak mit Silbernitrat fällt, den ausgewaschenen Niederschlag in Salpetersäure löst und die Menge des darin enthaltenen Silbers nach Volhart's Methode mit Sulfocyanammonium ermittelt. Die hiernach erhaltenen Resultate stimmen nicht mit denen überein, zu welchen man bei Anwendung des Salkowski'schen Verfahrens gelangt. Der Verfasser hat Proben verschiedener Urine nach beiden Methoden analysirt. Die nach Haycraft's Verfahren erhaltenen Resultate waren stets beträchtlich höher. Der Grund dafür ist darin zu suchen, dass Haycraft annahm, der Silberniederschlag bestehe aus einem Urat, welches nur ein Atom Silber im Molekül enthalte, während das Verhältniss immer grösser ist und bei verschiedenen Urinen wechselt. Freund.

Zur quantitativen Bestimmung einiger Theerfarben, insbesondere des Naphtolgelb S und der Pikrinsäure, von Christopher Rawson und Edmund Knecht (*Chem.-Ztg.* 1888, XII, 857). Die Methode ist darauf gegründet, dass der unter dem Namen »Nachtblau« bekannte Farbstoff, welchem die Formel

$$C\begin{cases}[C_6H_4N(CH_3)_2]_2\\ C_{10}H_6NC_6H_4CH_3\end{cases}.HCl$$

zukommt, mit Naphtolgelb S, Picrinsäure, sowie mit verschiedenen Azofarbstoffen gänzlich unlösliche Verbindungen eingeht. Mit Picrinsäure entsteht die Verbindung $C_{34}H_{36}N_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, während zur Bildung der unlöslichen Verbindung mit Naphtolgelb S zwei Moleküle desselben sich mit ein Molekül Nachtblau vereinigen.

Freund.

Ueber Butteruntersuchungen, von F. Goldmann (*Chem.-Ztg.* 1888, XII, 722). Verfasser knüpft noch einige Bemerkungen an die früher von ihm angegebene Methode zur Prüfung von Butter (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 319). Freund.

Ueber die Bestimmung des Morphiumgehaltes im Opium, von Rowland Williams (*Chem. News* 1888, **58**, 27). Die Discussion über die von Teschemacher und Smith in Vorschlag gebrachte Methode (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 548) wird fortgesetzt.

Freund.

Ueber die Anwendbarkeit von Phenol und einigen verwandten Körpern als Reagentien für Nitrite, Nitrate und Chlorate in wässrigen Lösungen, bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure, von David Lindo (*Chem. News* 1888, 58, 1—3, 28—29). Obwohl die Oxyde des Stickstoffs öfters als Reagentien zur Erkennung gewisser Phenole angewandt werden, sind diese Reactionen bisher umgekehrt noch nicht zum Nachweis von Nitraten und Nitriten gebraucht worden. Verfasser hat Carbolsäure, Orcin, Thymol und α-Naphtol in den Kreis der Untersuchung gezogen und theilt eingehend mit, in welcher Weise man sich dieser Stoffe zur qualitativen Prüfung bedienen könne. Freund.

Reactionen auf salpetrige Säure, basirt auf Modificationen der Sulfanilsäuremethode von Griess, von David Lindo (*Chem. News* 1888, 58, 40. Freund.

Reactionen auf Saccharin, Antipyrin und Antifebrin, von David Lindo (*Chem. News* 1888, 58, 51). 1. Saccharin. Dampft man etwas Saccharin mit Salpetersäure auf dem Wasserbade bis zur Trockenheit ein und fügt dann ein Stückchen festes Aetzkali und einige Tropfen Wasser hinzu, ohne die Schaale vom Wasserbade zu entfernen, so fliessen, wenn man die Schaale neigt, blaue, violette und roth gefärbte Streifen vom Alkali herab. Die Reaction ist nicht sehr empfindlich; man muss mindestens ein halbes Milligramm festes Saccharin anwenden, um sie hervorzurufen. 2. Antipyrin. Erhitzt man Antipyrin mit Salpetersäure in einem Schälchen bis eine Reaction eintritt, so bleibt, wenn dieselbe sich vollzogen hat, eine purpurfarbene Flüssigkeit zurück. Beim Hinzufügen von Wasser und Filtriren wird ein rothes Filtrat erhalten, während eine violett gefärbte Substanz zurückbleibt. Die Reaction ist sehr empfindlich. 3. Antifebrin. Die Reaction beruht darauf, dass, wenn Antifebrin mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt wird, sich Sulfanilsäure oder ein wie letztere reagirender Körper bildet. Fügt man dann Wasser und etwas Nitrit hinzu, so tritt auf Zusatz von α-Naphtol, Thymol oder Carbolsäure eine Farbenreaction ein. Freund.

Kritische Studien über die Prüfung der vegetabilischen Oele auf ihre Verfälschungen, von W. Peters (*Arch. f. Pharm.* 1888, 857—918). Aus einer eingehenden Discussion der einschlägigen Literatur, an welche sich auch die experimentelle Prüfung einer Reihe hierher gehöriger Fragen anschliesst, zieht der Verfasser folgende Resultate: 1. Hinsichtlich der Ermittelung der Schmelzpunkte der nach der Verseifung durch Salz- oder verdünnte Schwefelsäure ausgeschiedenen, in Wasser unlöslichen Säuregemische wurde festgestellt, dass bei reinem Olivenöl die Endpunkte des Schmelzens zwischen

24 und 29° C. schwanken. Ergiebt die Untersuchung der Fettsäuregemische einen über 29° liegenden Schmelzpunkt, so können wir sicher annehmen, dass eine Verfälschung mit Baumwollsamenöl vorliegt; ist der Schmelzpunkt unter 24° C. gelegen, so können event. Beimengungen von Leinöl, Ricinusöl oder Mohnöl vorhanden sein. 2. Sesamöl lässt sich im Olivenöl und Mandelöl leicht an den Färbungen erkennen, welche eintreten, wenn die Oele mit Salpetersäure und Schwefelsäure, mit einer Zucker enthaltenden Salzsäure oder mit Salpetersäure allein vermischt werden. Cottonöl wird durch die Färbungen nachgewiesen, welche beim Vermischen der Oele mit Salpetersäure oder mit einer concentrirten Lösung von Antimonchlorür entstehen. Cruciferenöle können an der Reduction einer weingeistigen Silbernitratlösung erkannt werden. Erdnussöl lässt sich durch Farbenreactionen mit Säuren nachweisen. 3. Die Färbungen, welche bei der Elaidinreaction auftreten, geben Aufschluss über die Anwesenheit von Cotton- Sesam- und Pfirsichkernöl im Olivenöl; auf das mehr oder weniger schnelle oder langsame Erstarren der Oele ist weniger Gewicht zu legen. 4. Die verschiedene Löslichkeit der nach der Verseifung mit Säuren ausgeschiedenen Oelsäure- oder Fettsäuregemische in 90 pCt. Alkohol kann die Anwesenheit von Baumwollensamen und Erdnussöl im Olivenöl und Mandelöl beweisen, indem die Lösungen der Fett- und Oelsäuren jener Oele in Alkohol bei 15° erstarren resp. sich trüben, während diejenigen der letzteren klar bleiben. 5. Hinsichtlich der Bestimmung der »Jodzahl« der Oele nach der Hübl'schen Jodadditionsmethode ist hervorzuheben, dass als Grenzzahlen nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen für reines Olivenöl 80.2—85 festgesetzt werden muss. Ergiebt sich bei der Prüfung eine über 85 steigende Jodzahl, so ist das Olivenöl als verfälscht zu betrachten; findet sich aber eine solche zwischen 80.2 und 85 liegend, so sind noch andere Prüfungsverfahren anzuwenden.

Wtn.

Normalthermometer für den Gebrauch im Laboratorium, von F. Allihn (*Chem.-Ztg.* 1888, pag. 1555). Verfasser hat veranlasst, dass von der Firma Warmbrunn, Quilitz & Co. Thermometer aus Jenenser Normalglas hergestellt werden, wodurch, soweit dies bis jetzt im Bereich der Möglichkeit liegt, nachträglicher Veränderung derselben vorgebeugt ist. Alle diese Thermometer sind von der physikalisch-technischen Reichsanstalt genau geprüft. Wtn.

Ein Apparat zur Reduction von Gasvolumen auf Normaltemperatur und Normaldruck, von G. Lunge (*Chem.-Ztg.* 1888, XII, 821). Der Apparat besteht aus einer am oberen Ende mit kugelförmiger Erweiterung versehenen und mit einem Hahne abgeschlossenen Röhre, deren Theilung unter der Kugel mit 100 ccm

beginnt. Das untere, offene Ende ist durch einen Gummischlauch mit einem Niveaurohr verbunden. Man berechnet für einen bestimmten Tag, welches Volum 100 ccm Gas von 0° und 760 mm Barometerstand bei der im Versuchsraum herrschenden Temperatur und dem dortigen Luftdruck einnehmen, was natürlich mehr als 100 ccm betragen wird und sperrt nun gerade dieses Volum in der Messröhre über Quecksilber ab. Der Apparat ist nun zu dauerndem Gebrauch eingerichtet; ändert sich Druck und Temperatur, so ändert sich auch das Volum und durch Ablesung desselben kann man jeden Augenblick den Reductionsfactor erfahren. (Siehe auch Winkler, *diese Berichte* XVIII, 2533.) Freund.

Ein neuer Extractionsapparat, von C. M. King (*Chem. News* 1888, **57**, 235. Der Apparat stellt eine etwas verbesserte Form des bekannten »Soxhlet« dar. Wegen der Einzelheiten muss auf die Originalmittheilung verwiesen werden, welcher ein erläuternder Holzschnitt beigefügt ist. Freund.

Modificirte Absorptionsröhren, von John Tsawao White (*Chem. News* 1888, **58**, 166).

Neue Form eines Fettextractionsapparates, von Bertram Blount (*Analyst* XIII, 126—127). Beschreibung und Abbildung einer Modification von Soxhlet's Apparat. F. Mylius.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 17. October 1888.

Allgemeine Verfahren. Diehl und Menšik in Prag und Deutsch-Brod. Verfahren zur Herstellung eines Materials zum Filtriren und Entfärben von Flüssigkeiten. (D. P. 44534 vom 29. Januar 1888, Kl. 12.) Zerkleinertes Holzmaterial (Sägespäne) wird verkohlt und vor oder nach dem Verkohlen mit auf demselben gefälltem kohlensaurem Baryt (bei beabsichtigter Ausscheidung von Calciumsulfat) oder mit auf demselben gefälltem Magnesiahydrat (bei beabsichtigter Ausscheidung von Calciumcarbonat) imprägnirt. Soll das Material zum Entfärben von Flüssigkeiten besonders geeignet gemacht werden, so wird dasselbe behufs Bildung von Thonerdehydrat, welches, fein vertheilt in den Poren, der Kohle anhaften soll, mit einer gesättigten heissen Alaunlösung, dann unter Umrühren mit Sodalösung übergossen und ausgelaugt, bis Chlorbaryum nur unbedeutend noch reagirt.

Apparate. E. Th. G. Thorn in Hamburg. Filter. (D. P. 44317 vom 16. Februar 1888, Kl. 12.) Das Filter besteht aus einem Behälter, in welchem Eisenoxydhydrat, Asbest, Kohle, Cellulose oder ähnliche, Verunreinigungen aus Flüssigkeiten mit niederreissende Niederschläge durch den eigenen Strom der eintretenden zu klärenden Flüssigkeit mit letzterer gemischt werden. Dieser Behälter ist oben durch einen in einer Fassung befindlichen Schwamm abgeschlossen, aus welcher ein Rohr das filtrirte Wasser ableitet. Eine Spritzvorrichtung reinigt die untere Fläche des Filterschwammes von Ansätzen der Verunreinigungen u. s. w.

Unruh & Liebig in Leipzig. Vorrichtung zur Reinigung von Luftfiltern ohne Unterbrechung des Betriebes. (D. P. 44492 vom 12. November 1887, Kl. 27.) Zur Reinigung von Luftfiltern aus flockigen durch Stösse sich nicht zusammenballenden Pflanzenfasern ist eine Anzahl Doppelböden in dem cylinderförmigen Filter angeordnet, welche in der zur Bewegungsrichtung der zu reinigenden Luft normalen Richtung nach einem gemeinschaftlichen

senkrechten Ableitungscanal hin geneigt sind. Dieselben tragen mit ihrem oberen aus Drahtgewebe bestehenden Boden die Pflanzenfasern, lassen aber beim Rütteln des Filters den Staub aus den Fasern auf den unteren dichten Boden durchfallen, von wo er in den Ableitungscanal gleitet.

Actiengesellschaft Separator in Stockholm. Neuerung bei dem durch Patent 35810 geschützten Verfahren zum Bestimmen des Fettgehaltes der Milch. (D. P. 44930 vom 4. April 1888. Zusatz zum Patent 35810 vom 17. Juli 1885, Kl. 30.) Nach dem Verfahren des Hauptpatents wird die Milch mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Essigsäure vermengt in ein mit aufgesetztem Scalaröhrchen versehenes Probirrohr gethan, welches in eine horizontale Schleuderscheibe eingesetzt wird, so dass sich das Fett von der Milch trennt und dessen Menge an dem Scalaröhrchen direct abgelesen werden kann. Die zugesetzte Schwefelsäure und Essigsäure sollen das Caseïn hierbei in Lösung erhalten. An Stelle der scharf riechenden und deshalb Uebelstände bedingenden concentrirten Essigsäure sollen nach dem Zusatzpatent Aethylschwefelsäure oder Milchsäure nunmehr verwendet werden.

E. Martini in München. Apparat zum Anzeigen des Kohlensäuregehaltes der Luft. (D. P. 44631 vom 4. April 1888, Kl. 42.) Dieser Apparat zeigt den Kohlensäuregehalt der Luft durch ein elektrisches Läutewerk an. Eine in der zu prüfenden Luft brennende Flamme erhitzt einen Metallstab, der bei erfolgter Ausdehnung den Contact aufhebt. Dieser wird hergestellt bei Zusammenziehung des Stabes, welche erfolgt, sobald die Flamme bei grösserem Kohlensäuregehalt der Luft kleiner wird.

H. Wolpert in Nürnberg. Neuerungen an Taschen-Apparaten zur Prüfung der Luft mit unmittelbarer Ablesung des Kohlensäuregehaltes und Reinheitsgrades. (D. P. 44822 vom 12. Januar 1888, Kl. 42.) Ein von einem Capillarröhrchen durchsetzter Kolben wird in einem Cylinder zwecks Luftaustriebes hinabgelassen und sodann zwecks Einlasses von Untersuchungsluft allmählich in die Höhe geführt. Der Cylinder ist mit einer empirisch festgestellten Luftverschlechterungsscala versehen, von welcher der Kohlensäuregehalt und damit der Reinheitsgrad der untersuchten Luft direct abgelesen werden kann. Auf dem Boden des Gefässes befindet sich eine bestimmte Menge mit Phenolphtaleïn rothgefärbte Alkalilösung. Je höher der Kolben bis zur Entfärbung der letzteren herausgezogen werden muss, desto reiner ist die Luft. Die Stellung des Kolbens in Bezug zu der Scala zeigt den Kohlensäuregehalt und den Reinheitsgrad der Luft genau an.

B. Gerdes in Gröbers, Provinz Sachsen. Neuerung an Pipetten. (D. P. 44723 vom 21. Januar 1888, Kl. 42.) An dem oberen engeren Rohr der Pipette ist am Nullpunkt seitlich eine mit Quetschhahn versehene Röhre angesetzt. Die Pipette wird bis über diese Stelle vollgesaugt, worauf man die obere Oeffnung der Pipette durch Quetschhahn schliesst und den Quetschhahn des seitlichen Rohransatzes öffnet; in Folge dessen reisst die in der Pipette enthaltene Flüssigkeit an dieser Ansatzstelle (dem Nullpunkt) ab, während der obere überflüssige Theil in derselben durch Capillarität festgehalten wird. Statt der seitlichen Ansatzröhre kann am Nullpunkte auch ein mit dem Finger zu verschliessendes Loch angebracht werden.

Metalloïde. E. Solvay in Firma Solvay & Co. in Brüssel. Verfahren zur Gewinnung von Chlor bezw. Salzsäure aus Carnallit und Kaïnit auf trocknem Wege. (D. P. 44865 vom 6. December 1887, Kl. 75.) Das neue Verfahren bezweckt aus Carnallit und Kaïnit in gleicher Weise wie aus Chlormagnesium nach dem Patente 1185 [1]) (Kl. 12) Chlor bezw. Salzsäure zu gewinnen. Die erste Operation besteht darin, aus dem Carnallit bezw. Kaïnit und dem die Zersetzung vermittelnden Zuschlage Ziegeln, Brocken oder Stücke beliebiger Form und mit dem höchsten Grade von Trockenheit herzustellen, welcher sich ohne Chlorverlust bewerkstelligen lässt. Sowohl der Carnallit und der Kaïnit für sich bezw. ein Gemenge derselben, wie das Gemisch aus Carnallit bezw. Kaïnit mit gebranntem Thon (oder natürlichen oder künstlichen anhydrischen kiesel- und thonerdehaltigen Substanzen) oder mit Magnesia trocknen gut unter der Einwirkung eines genügend kräftigen Vacuums bei einer wenig von 150° abweichenden Temperatur (100—200°). Je nach der Härte der zu erzeugenden Stücke, Brocken u. s. w. wird zu deren Herstellung eventuell auch mechanische Compression zu Hülfe genommen, sei es vor oder nach der Mischung mit dem Zuschlage, sei es vor oder nach der Trocknung. Auch ist es vortheilhaft den Carnallit, Kaïnit und das Zuschlagsmaterial durch feines Zusammenmahlen innig mit einander zu vermischen und dann wieder eine Spur von Wasser in das Gemisch einzuführen. Die in eben beschriebener Weise erzeugten Briquettes u. s. w. werden nun, wie im Patent 1185 beschrieben, bei Rothgluth der Einwirkung eines trockenen Luftstromes oder eines trockenen Sauerstoffstromes ausgesetzt. Selbstverständlich erhält man bei Anwendung von Wasserdampf anstatt von Luft Salzsäure, und zwar noch leichter als Chlor mittelst Luft bezw. Sauerstoffes. — Die Apparate, welche zur Gewinnung von Chlor bezw. Salzsäure aus Carnallit bezw.

[1]) Diese Berichte XI, 262.

Kaïnit dienen, sind meistens dieselben, welche zur Zersetzung des Chlorcalciums in den Patentschriften No. 13528[1]), 34690[2]) und 34404[3]) beschrieben sind.

Metalle. O. M. Thowless in London, Grafschaft Middlesex, England. Neuerung am Apparate zur Darstellung von Natrium und Kalium. (D. P. 45378 vom 27. September 1887, Kl. 75.) Der Apparat besteht aus einem in einen Ofen eingesetzten Tiegel oder einer Retorte, in welchen Koks oder ein anderes zweckdienliches kohlenstoffhaltiges Material im Zustande hoher Erhitzung erhalten wird. In dieses Gefäss wird dann das zweckmässig zuvor in einem von den Feuergasen des Ofens umspülten Vorwärmschacht erhitzte, kaustische Natron oder Kali oder das entsprechende Carbonat so eingeführt, dass es in möglichst gute Berührung mit dem hocherhitzten Zuschlage tritt. Die sich entwickelnden Metalldämpfe werden nach einem Condensator der für die Gewinnung von Natrium bezw. Kalium üblichen Art abgeleitet.

C. Netto in Dresden. Apparat zur Darstellung von Alkalimetallen aus kaustischen Alkalien in continuirlichem Betrieb. (D. P. 45105 vom 5. November 1887, Kl. 75.) Der Apparat besteht aus einer in einem Ofen stehend angeordneten gusseisernen Retorte, in welcher Holzkohlen erhitzt werden und welche sodann mit geschmolzenem Aetzalkali beschickt wird, während am unteren Ende eine hydraulische Abflussvorrichtung angebracht ist, durch welche das bei der Einwirkung der Kohle auf Aetzalkali gebildete Alkalicarbonat continuirlich abfliesst und somit aus dem Bereich des Reductionsprocesses abgeführt und diesem selbst entzogen wird. Die gebildeten Alkalimetalldämpfe werden durch ein im Deckel der Retorte eingefügtes Entbindungsrohr nach einem Condensator der hierfür gebräuchlichen Art abgeleitet.

G. Dolleschall in Aachen. Vorrichtung zum Giessen blasenfreier Bleirohre. (D. P. 44118 vom 14. December 1887, Kl. 31.) Die Vorrichtung besteht aus einem mit flüssigem Blei gefüllten Reservoir, welches nach unten in ein Rohr ausläuft und auf einem zu diesem Rohre concentrisch angeordneten Kerne mittelst eines Getriebes in die Höhe geführt wird. Auf diese Weise wird auf dem concentrischen Kerne das Bleirohr als Mantel dieses Kernes hergestellt. Die Patentschrift beschreibt noch die Umkehrung dieser

---

[1]) Diese Berichte XIV, 1125.
[2]) Diese Berichte XIX, 3, 269.
[3]) Diese Berichte XIX, 3, 272.

Vorrichtung, indem das Bleigefäss feststeht und der concentrische Kern durch das Bleigefäss und dessen Ansatzrohr hindurch nach unten geführt wird.

S. Th. Dahl in Bömmelöen, Norwegen. Neuerung an Amalgamatoren. (D. P. 44122 vom 13. Januar 1888, Kl. 40.) Um bei Amalgamatoren mit horizontaler Amalgamationspfanne ohne Rücksicht auf deren Grösse eine möglichst gleichförmige Schnelligkeit der Reactionsmasse über die ganze Amalgamirfläche zu erzielen, ist statt der üblichen Kreisfläche nur ein ringförmiger Behälter für das Quecksilber und die Erztrübe angebracht, in welchem das Amalgamirwerk rotirt; das letztere erzeugt gleichzeitig einen elektrischen Strom, welcher durch das Quecksilber geleitet wird und dasselbe immer rein und zur Amalgamation geeigneter hält.

V. Schmidt in Wien. Neusilber-Legirung. (D. P. 44536 vom 28. Februar 1888, Kl. 40.) Das Neusilber erhält einen Zusatz von 1—10 pCt. Zinn, 1—5 pCt. Mangan und 1—5 pCt. 15 procentigem Phosphorzinn oder Phosphorkupfer und soll sich namentlich für den Guss dünnwandiger Gegenstände eignen.

H. Ostermann und A. Prip in Genf. Platin-Legirung. (D. P. 44473 vom 18. December 1887, Kl. 40.) Die Legirung besteht in der Hauptsache aus Platin, Nickel, Kupfer, Cadmium. Diesen in verschiedenen Mengen zu mischenden Metallen wird Wolfram und Kobalt in verschiedenen Mengen zugesetzt, um eine hauptsächlich zur Herstellung von Uhrentheilen bestimmte nicht magnetische, nicht oxydirbare, dehnbare, dem Stahle in Härte, Elasticität und Linearausdehnung in der Wärme gleichkommende Legirung zu erhalten.

Alkalien. A. Knoop in Minden i. W. Vertheilungsrohr an Vacuumverdampfapparaten für Feinsalz und dergleichen. (D. P. 43905 vom 27. November 1887. Zusatz zum Patent 42862 [1]) vom 9. September 1887, Kl. 62.) Das im Hauptpatente zur Vertheilung der Soole über die erhitzten Wandungen des Vacuumapparates verwendete rotirende Röhrenkreuz wird durch eine feststehende Vertheilungsvorrichtung ersetzt. Dieselbe setzt sich aus zwei in einander gesteckten flachen Trichtern zusammen, welche im Innern mit gebogenen radialen Vertheilungs- oder Leitrippen versehen sind, welche die Soole zwingen, in Spirallinien an der Innenwand des Vacuumapparates herabzufliessen.

C. F. Dahl in Danzig. Neuerung an Oefen zur Wiedergewinnung der Salze aus Laugen der Zellstofffabrikation. (D. P. 44284 vom 2. März 1887, Kl. 75.) Die Verdampfung und

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 417.

darauffolgende Calcinirung der Laugen erfolgt nacheinander in zwei Kesseln, einem Kocher, einer Reihe etagenförmig übereinander angeordneter Abdampfpfannen, einer Eindickwanne und einem Schmelzofen; an mehreren Stellen der letzteren Vorrichtungen sind Hülfsfeuerungen angebracht, um die Destillationsproducte zu verbrennen und dadurch das Verarbeiten dieser Laugen möglichst geruchlos zu machen.

Solway & Co. in Brüssel. Schöpf- und Brechvorrichtung an Trommelöfen zum Trocknen und Zersetzen von Natriumbicarbonat. (D. P. 43919 vom 30. August 1887, Kl. 75.) Am Ende der in einem Ofen rotirenden Trocken- bezw. Calcinirtrommel ist im Innern auf der Achse eine mit Brechzähnen versehene Schöpfkelle angebracht, welche zwischen ihren und den auf der Achse an dieser Stelle angebrachten Brechzähnen etwa gebildete Sodaklumpen zermahlen.

Erdalkalien und Thonerde. R. Schneider in Dresden. Neuerung an dem durch Patent 42468 geschützten Verfahren zur Darstellung von Baryumhydroxyd aus Baryumcarbonat. (D. P. 44010 vom 2. Dezember 1887; Zusatz zum Patent 42468[1]) vom 27. Februar 1887, Kl. 75.) Die Auslaugerückstände werden mit Calcium- und Magnesiumcarbonat enthaltenden Zuschlägen versetzt und von Neuem mit kohlenstoffhaltigem Material erhitzt. Durch diese Zuschläge sollen auch die noch in den Auslaugerückständen enthaltenen Mengen Baryumcarbonat der Calcination zugängig gemacht werden, während ohne die Zuschläge eine Zersetzung jener restirenden Carbonatmengen durch erneutes Glühen mit kohlenstoffhaltigem Material nicht mehr erreicht werden kann. In gleicher Weise wie bei Verarbeitung von Baryumcarbonat findet das vorbeschriebene Verfahren auf die Verarbeitung von Strontiansaturationsschlamm Anwendung.

A. Feldmann in Linden vor Hannover. Neuerung an dem durch Patent No. 41717 geschützten Verfahren zur Darstellung von Fluormagnesium und Anwendung desselben zur Erzeugung von Fluorstrontium und Fluorbaryum. (D. P. 44491 vom 6. November 1887; Zusatz zum Patent 41717[2]) vom 26. Januar 1887, Kl. 12.) Die Neuerung besteht in dem Ersatz des einfachen Magnesiumchlorids durch das Doppelchlorid von Magnesium und Kalium (Carnallit), welches den Vortheil bietet, dass es sich in der Hitze nicht in seine Basen und Salzsäure spaltet. Das in die Mischung eingeführte Chlorkalium, welches sich in dem Reactions-

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 334.
[2]) Diese Berichte XXI, 3, 117.

product wiederfindet, wird bei der Auslaugung zusammen. mit dem Chlorcalcium und dem Ueberschuss des angewendeten Chlormagnesiums vom Fluormagnesium getrennt. Infolge der Widerstandsfähigkeit des Doppelchlorids von Magnesium und Kalium gegen die Zersetzung in der Hitze kann das Verfahren auch auf trockenem Wege ausgeführt werden, indem das besagte Doppelchlorid mit Fluorcalcium bei Rothgluth zusammengeschmolzen wird. Die gewonnene Schmelzmasse wird nach ihrer Erkaltung wie im ersten Falle behandelt. In gleicher Weise kann auch, sowohl auf nassem wie auf trockenem Wege, Fluorstrontium und Fluorbaryum dargestellt werden, indem die betreffenden Chloride, welche sich ebenfalls in der Hitze nicht zersetzen, mit Fluorcalcium behandelt und das Erzeugniss ausgelaugt wird.

K. J. Bayer in Tentelewa bei St. Petersburg. Verfahren zur Darstellung von Thonerdehydrat aus Alkalialuminat. (D. P. 43977 vom 17. Juli 1887, Kl. 75.) Die durch Glühen von Bauxit mit Soda oder Aetznatron und Auslaugen erhaltene Natriumaluminatlösung wird nicht, wie bisher durch Kohlensäure zersetzt, sondern in Cylindern mit Rührwerk mit frisch gefälltem Thonerdehydrat kalt geschüttelt, wodurch infolge eines bisher nicht näher aufgeklärten Dissociationsvorganges sich etwa 72 pCt. Thonerdehydrat in Form eines pulverig krystallinischen Niederschlages abscheiden, welche sich sehr gut auswaschen lässt, sich in Schwefelsäure leicht löst und im Gegensatz zu dem durch Kohlensäure gefälltem Thonerdehydrat frei von Phosphorsäure und Kieselsäure ist. Eine Natriumaluminatlösung, welche im Liter 66.96 g Na_2O und 63.49 g Thonerde enthielt, ergab nach der Behandlung mit Thonerdehydrat nach 130 Stunden nur noch 17.71 g Thonerde und bei einem zweiten Versuch nach 84 Stunden nur noch 17.5 g Thonerde. Die von dem Thonerdehydrat getrennte Lösung wird eingedampft und wieder zum Aufschliessen neuer Mengen Bauxit benutzt.

Kunststeine. G. W. Reye & Söhne in Hamburg. Verfahren zur Herstellung eines festen Materials durch Brennen und Imprägniren von Infusorienerde. (D. P. 44431 vom 18. November 1887, Kl. 80.) Grössere Stücke frisch geförderter Infusorienerde werden an der Luft gut getrocknet und dann leicht angefeuert, worauf sie von selbst ohne weiteres Feuer fortglimmen, bis sie vollständig calcinirt sind. Hierauf werden sie mit Lack, Harz, Paraffin u. s. w. getränkt, und dadurch zu Stuckarbeiten, Mosaik, Isolirsteinen verwendbar gemacht.

Thonwaaren. E. Solvay in Brüssel. Neuerung an Kalköfen. (D. P. 43901 vom 18. September 1887, Kl. 80.) Der Kalkofen ist am unteren Ende mit einer mechanischen Ausziehvorrichtung ver-

sehen; dieselbe besteht aus einem in den senkrecht abfallenden Brennschacht hineinragenden Conus, welcher die continuirlich herabsinkende Beschickung seitlich drängt und so den garen Kalk auf eine mit Rippen versehene rotirende Plattform schafft, welche ihn ihrerseits auf eine mit ihr gleichzeitig rotirende Transportscheibe schiebt, von welcher ein Abstreicher den Kalk in den Absturz befördert. Durch den genannten Conus wird auch die zur Verbrennung nöthige Luft in den Kalkofen eingeführt.

Sprengstoffe. Firma Ludwig Löwe & Co., Commanditgesellschaft auf Actien in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Sprengstoffen aus den nach dem Verfahren des Patentes 39511 hergestellten Sprengstoff-Componenten unter Benutzung von Schwefel oder aromatischen Nitrokohlenwasserstoffen. (D. P. 43866 vom 2. Februar 1887; Zusatz zum Patent 39511 [1]) vom 20. April 1886, Kl. 78.) Die Neuerung besteht in dem Zusatz von Schwefel oder von Sprengel'schen Sprengstoff-Componenten, d. h. den Nitroproducten des Benzols und seiner Homologen, des Phenols und seiner Homologen sowie des Naphtalins zu den nach dem Hauptpatent durch Chlorirung und Nitrirung von Benzol u. s. w. hergestellten Sprengstoff-Componenten oder zu deren Mischungen mit Sauerstofffträgern, namentlich mit salpetersaurem Ammoniak, zum Zwecke die Explosionsfähigkeit zu erleichtern und schiebende Wirkung bei Gesteinssprengungen zu erzielen.

M. Jeschek und J. Jaresch in Wien. Verfahren zur Darstellung von sauren plastischen Sprengstoffen. (D. P. 44041 vom 29. März 1887, Kl. 78.) Die Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe der aromatischen und Phenolreihe geben, in richtigem Verhältniss mit concentrirter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.40—1.53 vermischt, bekanntlich äusserst kräftige saure Sprengstoffe, die jedoch ihrer flüssigen Beschaffenheit wegen schwer zu handhaben sind. Um dieselben plastisch zu machen, erhalten sie einen Zusatz von Cellulose, welche ihrerseits in Nitrocellulose übergeführt wird, so dass dem ursprünglichen sauren Sprengstoff soviel Salpetersäure mehr zugesetzt werden muss, als zur Nitrirung der Cellulose und zur Verbrennung der gebildeten Nitrocellulose bei der stattzuhabenden Explosion erforderlich ist. Die Nitrocellulose kann auch in fertigem, gewaschenem Zustande dem sauren Sprengstoff gemeinschaftlich mit jenem Plus concentrirter Salpetersäure, welches zu ihrer vollständigen Verbrennung nöthig ist, zugesetzt werden.

Gebr. Tirmann in Wien. Spann- und Auslösevorrichtung für Schlagbolzenzünder. (D. P. 43879 vom 14. October 1887, Kl. 78.) Das Spannen der Feder dieses Schlagbolzenzünders

[1]) Diese Berichte XX, 3, 664.

für Sprengarbeiten geschieht mittelst Drahtzuges, an dessen einem Ende der Schlagbolzen in der daselbst geformten Oese einhängt. Das Auslösen der Feder geschieht durch das Aufreissen dieser Oese bei genügend starkem Zuge.

Brenn- und Leuchtstoffe. The Dinsmore Gas-Company in Liverpool, England. Neuerung an Retorten zur Gewinnung von Leuchtgas. (D. P. 44634 vom 2. October 1887, Kl. 26.) Um die Theerdämpfe ebenfalls in Leuchtgas (leichte Kohlenwasserstoffe) überzuführen, sind die Retorten Z-förmig gestaltet. Die Vergasung findet in dem unteren, die Umwandlung der Theerdämpfe in dem oberen Z-förmigen Theil der Retorte statt; das Kopfende der Retorte ist mit einem Wasserkühlmantel versehen, um hier den nicht umgewandelten Theer zu condensiren.

Fettindustrie. G. Streitz in Berlin. Oelreinigungsapparat. (D. P. 43997 vom 14. October 1887, Kl. 23.) Von einem Oelbassin führt ein mit Seihvorrichtung und Schlammsack versehenes U-förmiges Rohr nach dem Filtrirgefäfs. In demselben ist das Filtermaterial in einzelnen über einander angeordneten Kasten untergebracht. Diese Kasten besitzen gelochte Böden, unter welchen, entgegengesetzt zu ihren Lochungen, gelochte Scheiben drehbar angeordnet sind, durch deren Drehung die Oeffnungen der Filterböden, um den Durchfluss des Oeles zu reguliren, mehr oder weniger verdeckt werden können.

Gährungsgewerbe. M. Ch. A. Ruffin in Paris. Apparatencombination zur Entfuselung von Spiritus mittelst Kohlenwasserstoffe und zur Regeneration der letzteren. (D. P. 44688 vom 17. Februar 1888, Kl. 6.) Der zur Reinigung des Spiritus dienende Kohlenwasserstoff wird in einem geschlossenen Gefässe durch den ersteren in feiner Vertheilung (durch Einpressen durch ein perforirtes Rohr am Boden des Gefässes) hindurchgeführt und fliesst oben durch das Ueberlaufrohr zunächst in ein mit von oben nach unten ragender Scheidewand versehenes Setzgefäss ab. Hierauf fliessen die Kohlenwasserstoffe durch eine Reihe terrassenförmig angeordneter Reinigungsgefässe; dieselben besitzen einen mit Kieselsteinen beschickten falschen Boden und sind die ersteren mit Wasser, die folgenden mit Schwefelsäure gefüllt. Der Kohlenwasserstoff tritt unter dem Siebboden ein, steigt durch die Reinigungsflüssigkeit nach oben und fliesst durch ein Ueberlaufrohr in das nächste Reinigungsgefäss, ebenfalls unter dem Siebboden eintretend. In den mit Wasser gefüllten Reinigungsgefässen wird der mitgerissene Alkohol, in der Schwefelsäure werden die absorbirten Fuselöle zurückgehalten. Ein letztes, gleichartig eingerichtetes, mit Alkalilauge gefülltes Gefäss hält die mitgerissene Schwefelsäure zurück. Von einem Sammelgefäss aus

wird mittelst Pumpe der auf diese Weise regenerirte Kohlenwasserstoff in das obengenannte Spiritusgefäss zurückgedrückt, um seinen Kreislauf von Neuem zu beginnen.

C. Kuhne in Berlin. Kühltrommel für Flächenberieselungs-Kühlapparate. (D. P. 44638 vom 25. December 1887, Kl. 6.) Unter dem Flächenberieselungsapparat bekannter Construction ist eine geschlossene Kühltrommel in einem Sammelbassin für die vom Kühler abfliessende zu kühlende Flüssigkeit angeordnet. In der Trommel rotirt eine Transportschnecke, welche das Kühlmittel, z. B. zerkleinertes Eis, durch die Trommel fortbewegt und aufrührt.

Zucker. C. Leuchtenberger in Berlin u. B. Moiske in Frankfurt a/O. Verfahren zur Gewinnung eines reinen, unkrystallisirbaren Syrups aus Melasse. (D. P. 44529 vom 16. December 1887, Kl. 89.) Die Melasse soll durch die bei ihrer Behandlung mit geringen Mengen Schwefelsäure aus den Melassensalzen frei gewordenen Säuren im Vacuum unter gleichzeitiger Verdampfung invertirt werden. Die nicht flüchtigen Säuren werden durch Baryumcarbonat gefällt.

Gespinnstfasern. F. F. Rohart und Marie Rohart geb. Rufin in Paris. Verfahren der Reinigung von Wolle oder Entfettung oder Walkung von wollenen Gespinnsten oder Geweben. (D. P. 44732 vom 8. Februar 1888, Kl. 8.) Die Reinigung etc. der genannten Stoffe geschieht unter Anwendung von Alkalisulfhydrat in der gebräuchlichen Weise.

Papier. H. Blackmann in New-York, V. St. A. Verfahren und Vorrichtung zum Aufschliessen, Zerfasern und Reinigen von Faserstoffen behufs Herstellung von Papierstoff. (D. P. 44471 vom 13. September 1887, Kl. 55.) Das durch Kochen aufgeschlossene Fasermaterial wird durch die Explosivwirkung von plötzlich unter Vacuum sehr stark verdampfender Flüssigkeit in in der Weise zerfasert, dass dasselbe unter starkem Druck und bei hoher Temperatur durch eine oder mehrere enge Oeffnungen in einen Vacuumbehälter geschleudert wird, wodurch die beim Eintritt in das Vacuum stattfindende plötzliche Verdampfung des in der Fasermasse enthaltenen Wassers bezw. die starke Expansion des zwischen den Fasern bereits befindlichen Dampfes ein Auseinanderreissen der Fasern herbeigeführt wird. Die Kochung wird so geleitet, dass abwechselnd unter Druck und in Luftleere gekocht wird und die verdampfbaren Unreinigkeiten unter dem Deckel des Kochers abgesaugt werden, während gleichzeitig am Boden frischer Dampf eingeführt wird. — Die Reinigung des Papierstoffs erfolgt in einem Klärapparat, in welchem die Flüssigkeit durch abwechselnd von der Decke und vom

Boden ausgehende verticale Zwischenwände zu langsamem Laufe gezwungen wird, so dass die schweren Verunreinigungen sich absetzen.

Photographie. Anonyme Gesellschaft »Les Arts Graphiques« in Brüssel. Verfahren, um abgetönte Photographien für den Pressendruck geeignet zu machen. (D. P. 44800 vom 23. November 1887, Kl. 57.) Mittelst eines Projectionsapparates wird das zu vervielfältigende Bild auf ein mit Linien bedrucktes Kautschuckpapier geworfen, worauf das erzeugte Bild photographirt wird. Nach dem auf diese Weise erhaltenen Negativ werden alsdann mittelst des bekannten Verfahrens zinkographische Clichés hergestellt.

Berlin, den 15. November 1888.

Organische Verbindungen (verschiedene). W. Roser in Marburg. Verfahren zur Darstellung von Narceïn und Homonarceïn. (D. P. 44890 vom 1. November 1887, Kl. 12.) Durch Einwirkung von Natronlauge auf Narcotinmethylchlorid in wässriger Lösung wird eine bei gewöhnlicher Temperatur halbfeste Verbindung, wahrscheinlich Narcotinmethylhydroxyd gefällt, welche beim Stehen von selbst, schneller beim Erwärmen mit Wasser in Narceïn entsprechend der Gleichung: $C_{22}H_{23}NO_7CH_3(OH) + 3H_2O = C_{23}H_{29}NO_9 + 2H_2O$ übergeht. Das Homonarceïn wird aus dem Narcotinäthylchlorid in ganz gleicher Weise wie das Narceïn aus dem Narcotinmethylchlorid erhalten. An Stelle der Alkylchloride des Narcotins können auch die entsprechenden Bromide und Jodide verwendet werden.

H. Trommsdorff in Erfurt. Verfahren zur Darstellung jodirter Sulfosäuren der Phenole. (D. P. 45226 vom 21. Sept. 1887, Kl. 22.) Bei Behandlung der verschiedenen Phenolsulfosäuren bezw. deren Salze mit Jod in Gegenwart von Oxydationsmitteln, so z. B. in Form von Jodsäure und Jod, Jodjodkalium oder Chlorjod oder mit Jod oder Jodsalzen bei Gegenwart von noch anderen Oxydationsmitteln, wie Chlorsäure, am besten mit einer jodübertragenden Lösung, die erhalten wird durch Einleiten von Chlor in das in Wasser suspendirte Jod, oder aber durch Lösen von Jodkalium in wenig Wasser unter Zusatz von viel Salzsäure und Natriumnitrit, noch einfacher durch Einleiten von Untersalpetersäure in Salzsäure, in welcher

sich Jod befindet, auch wenn man Jod in einem Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure löst, scheiden sich allmählich die sauren Salze der gebildeten jodirten Phenolsulfosäuren in Form eines krystallinischen Niederschlages ab. Werden dieselben ursprünglichen Phenolsulfosäuren oder deren Salze mit Jod behandelt, unter gleichzeitigem Zusatz von Alkalien, kohlensauren Alkalien, alkalischen Erden, Metalloxyden, überhaupt solchen Substanzen, welche geeignet sind, die bei der Isolirung freiwerdende Jodwasserstoffsäure zu binden, noch besser zu oxydiren, so scheidet sich zunächst nach dem Ansäuern der Lösung das bereits genannte saure Salz einer Dijodphenolsulfosäure ab, während durch Eindampfen der Mutterlauge das betreffende saure Salz einer Monojodphenolsulfosäure herauskrystallisirt. Der Process soll nach folgender Gleichung verlaufen: $2\,C_6H_4 . OH . SO_3K + 3\,JCl = C_6H_2J_2 . OH . SO_3K + C_6H_3 . J . OH . SO_3K + 3\,HCl$. Von den Säuren, welche zwei Reihen von Salzen bilden, sind dargestellt: Dijod-*o*- und -*p*-phenolsulfosäure, Monojod-*p*-phenol-, -*o*- und -*p*-kresol- und -thymolsulfosäure. Die freie Dijod-*p*-phenolsulfosäure bezw. deren Salze sollen unter den Namen Sozojodol in den Handel kommen; aus denselben können auch Farbstoffe dargestellt werden.

Farbstoffe. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus den Diamidodiphenoläthern mit der Naphtoldisulfosäure des Patents 40571[1]). (D. P. 44775 vom 21. December 1887; III. Zusatz zum Patent 38802[2]) vom 19. November 1885, Kl. 22.) Durch die Patente 38802, 40247 und 44650 sind eine grosse Zahl blauer, direct färbender Farbstoffe geschützt, welche durch die Einwirkung von Tetrazodiphenoläther auf Naphtolsulfosäuren entstehen. Auch die in dem Patent 40571 beschriebene *α*-Naphtoldisulfosäure S lässt sich mit Dianisidin zu blauen Azofarbstoffen combiniren. Die Darstellung derselben geschieht nach folgendem Beispiel: 31.7 kg salzsaurer Diamidodiphenolmethyläther werden in 1000 L Wasser gelöst, mit 36 kg Salzsäure von 21° B. versetzt und durch Einfliessenlassen einer Lösung von 14 kg Natriumnitrit in 100 L Wasser in die Tetrazoverbindung verwandelt. Letztere lässt man sodann in eine Sodalösung von 75 kg des Natronsalzes der nach dem Patent 40571 dargestellten Naphtoldisulfosäure S in 1000 L Wasser einfliessen, so dass die Lösung bis zum Schlusse alkalisch bleibt. Der Farbstoff wird abfiltrirt und getrocknet; derselbe färbt Wolle im neutralen, Baumwolle im alkalischen Bade schön grünlichblau. Lässt man an Stelle von 75 kg des Natronsalzes der Naphtoldisulfosäure S

[1]) Diese Berichte XX, 3, 667.
[2]) Diese Berichte XX, 3, 772; 3, 614 und XXI, 3, 818.

nur die Hälfte einwirken, so dass auf 1 Molekül Dianisidin nur 1 Molekül der Naphtolsulfosäure entfällt, so bildet sich, ebenso wie dies in dem Patent 40247 gezeigt wurde, ein Zwischenproduct, welches noch eine Diazogruppe enthält und daher befähigt ist, sich mit Naphtolen und deren Sulfosäuren zu blauen Azofarbstoffen zu vereinigen. Dieselben färben Baumwolle direct im Seifenbade, und zwar der aus α-Naphtoldisulfosäure S mit α-Naphtol graublau, mit β-Naphtol blau, mit α-Naphtolmonosulfosäure grünblau, mit β-Naphtol-β-Monosulfosäure grünblau, mit β-Naphtol-δ-Monosulfosäure grünblau, mit β-Naphtoldisulfosäure R grünblau.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung der Mono- und Disulfosäure des Benzidins und Tolidins. (D. P. 44779 vom 10. Januar 1888, Kl. 22.) Von Griess[1]) ist ein Verfahren zur Darstellung von Benzidinsulfosäure durch Einwirkung der doppelten Menge rauchender Schwefelsäure auf Benzidin mitgetheilt, von dem in den Patenten 27954[2]) und 33088[3]) nachgewiesen worden, dass bei Verwendung rauchender Säure stets Sulfone und Sulfonsulfosäuren gebildet werden. Ferner ist durch das Patent 38664[4]) gezeigt worden, dass sowohl bei dieser Einwirkung, als auch besonders bei dem 1½ stündigen Erhitzen von schwefelsaurem Benzidin mit überschüssiger monohydratischer Schwefelsäure auf 170° C. eine neue Sulfosäure des Benzidins, die Monosulfosäure, entsteht, welche sich von den bekannten Sulfosäuren des Benzidins durch ihre Eigenschaft, mit Säuren wasserlösliche Salze zu bilden, charakteristisch unterscheidet. Es hat sich nun herausgestellt, dass man diese beiden Sulfosäuren des Benzidins, die Mono- und Disulfosäure, dann ohne Bildung von Sulfonen glatt erhält, wenn man das saure schwefelsaure Salz des Benzidins kürzere oder längere Zeit in einem Backofen auf Temperaturen bis 220° C. erhitzt.

$$\text{a)}\quad \begin{array}{l} C_6H_4 . NH_2(H_2SO_4) \\ | \\ C_6H_4 . NH_2(H_2SO_4) \end{array} = \begin{array}{l} SO_2OH \\ C_6H_3 . NH_2 \\ | \\ C_6H_4 . NH_2(H_2SO_4) \end{array} + H_2O$$

$$\text{b)}\quad \begin{array}{l} C_6H_4 . NH_2(H_2SO_4) \\ | \\ C_6H_4 . NH_2(H_2SO_4) \end{array} = \begin{array}{l} SO_2OH \\ C_6H_3 . NH_2 \\ | \\ C_6H_3 . NH_2 \\ SO_2OH . \end{array} + 2H_2O$$

[1]) Diese Berichte XIV, 300.
[2]) Diese Berichte XVII, 3, 366.
[3]) Diese Berichte XVIII, 3, 723.
[4]) Diese Berichte XX, 3, 271.

Auf diese Weise wird alles Benzidinsulfat unter Verwendung der theoretischen Menge Schwefelsäure glatt in ein Gemenge von Benzidinmono- und Disulfosäure verwandelt, so dass unter Benutzung des im Patent 38664 angegebenen Trennungsverfahrens mit Leichtigkeit die Bildung dieser bisher schwer zugänglichen Substanzen in chemisch reiner Form ermöglicht ist. Je nach der Dauer des Backens und der Höhe der Temperatur erhält man grössere oder geringere Mengen der Disulfosäure. — Wendet man an Stelle des Benzidins das saure schwefelsaure Salz des homologen *o*-Tolidins an, ohne an den sonstigen Bedingungen etwas zu ändern, so bildet sich ein Gemenge von Tolidinmono- und Disulfosäure. Die Trennung derselben beruht auf ihrem Verhalten zu Essigsäure; die Monosulfosäure ist in schwach essigsaurer Lösung unlöslich, während die Disulfosäure erst durch Zusatz von Mineralsäuren abgeschieden wird. Wie die Benzidinmonosulfosäure, so giebt auch die Tolidinmonosulfosäure eine leicht lösliche Diazoverbindung, während die Diazoverbindung der Tolidindisulfosäure äusserst schwer löslich ist.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Tolidinsulfon und dessen Mono- und Disulfosäure. (D. P. 44784 vom 9. Februar 1888; Zusatz zum Patent 33088 [1]) vom 20. Januar 1885, Kl. 22.) Im Patent 27954 [2]) ist die Darstellung einer Reihe neuer Benzidinsulfonsulfosäuren und von Azofarbstoffen aus denselben, im Patent 33088 eine Methode zur praktischen Darstellung derselben beschrieben worden, welche auf der einfachen und bequemen Herstellung des Benzidinsulfons selbst und der Ueberführung dieser Körper in Sulfosäuren basirt. Dasselbe Verfahren lässt sich in derselben bequemen Weise auch zur Darstellung des Tolidinsulfons und von Sulfonsäuren aus denselben verwerthen, wenn an Stelle des im Patent 33088 verwendeten Benzidin- das homologe Orthotolidinsulfat gesetzt wird. Trägt man Orthotolidinsulfat in stark rauchende Schwefelsäure ein, so bildet sich bei Temperaturen unter 100° C. das Orthotolidinsulfon, welches beim Erhitzen mit überschüssig rauchender Säure auf Temperaturen über 100 bis 170° C. in Tolidinsulfonmono- bezw. Disulfosäure übergeführt wird, welche sich dadurch von einander unterscheiden, dass die Monosulfosäure aus ihren Salzen durch Essigsäure ausgeschieden wird, während dies die Disulfosäure nicht thut. Man kann diese letztere Eigenthümlichkeit zur Trennung der beiden Sulfosäuren benutzen und erhält dieselbe dann als zwei in neutralem kaltem Wasser schwer löslich gefärbte Substanzen, welche sich in Alkali leicht unter Bildung gelb

[1]) Diese Berichte XVII, 3, 723.
[2]) Diese Berichte XVII, 3, 366.

gefärbter Salze auflösen, die durch Kochsalz aus der Lösung ausgeschieden werden. Während die Monosulfosäure in reinem kochenden Wasser unlöslich ist, löst sich die Disulfosäure in kochendem Wasser leicht auf und fällt aus der Lösung beim Erkalten auf Zusatz von Säure quantitativ wieder aus. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf dieselben bilden sich gelbbraun gefärbte Tetrazoverbindungen, welche beide in Wasser schwer löslich sind. Alle drei Körper, sowohl das Tolidinsulfon wie dessen Mono- und Disulfosäuren geben in Form ihrer Tetrazoverbindungen mit Amiden, Phenolen und deren Sulfosäuren brauchbare, direct färbende Farbstoffe.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung von *m*-Amidophenol und alkylirten *m*-Amidophenolen. (D. P. 44792 vom 18. März 1888, Kl. 22.) Das *m*-Amidophenolchlorhydrat wurde zuerst von Bantlin[1]) aus dem *m*-Nitrophenol durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten. Von der freien Amidoverbindung erwähnt er nur, dass sie sehr leicht zersetzlich sei. Es hat sich nunmehr herausgestellt, dass sich *m*-Amidophenol in grosser Reinheit aus der *m*-Amidobenzolmonosulfosäure durch Behandeln derselben mit schmelzenden Aetzalkalien in Form harter, weisser Krystalle erhalten lässt, welche, entgegen den Angaben von Bantlin, an der Luft eine bemerkenswerthe Beständigkeit aufweisen. Zur Darstellung desselben werden 20 kg Aetznatron mit 4 kg Wasser in einem gusseisernen Kessel zum Schmelzen erhitzt, in die auf 270° erhitzte Masse 10 kg der scharf getrockneten *m*-Amidobenzolmonosulfosäure oder deren Natronsalz eingetragen und während einer Stunde bei 280—290° verschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und von harzartigen Substanzen filtrirt. Aus dem Filtrat wird das Amidophenol mit Soda oder Natriumbicarbonat in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgezogen; durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird es rein erhalten; dasselbe bildet harte Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 121°, löst sich leicht in Aether, Aethylalkohol, Amylalkohol und zeigt grosse Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden. Es ist dagegen schwer löslich in Benzol und fast unlöslich in Ligroin. In heissem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, beim Erkalten krystallisiren aber 80 pCt. aus. — In analoger Weise geschieht die Darstellung des Dimethyl- und Diäthyl-*m*-Amidophenols aus der Methyl- bezw. Aethyl-Amidobenzolsulfosäure, welche letztere entweder durch Methylirung oder Aethylirung der *m*-amidobenzolsulfosauren Salze mit den entsprechenden Halogenalkylen unter Druck oder durch directe Sulfurirung von Dimethyl- bezw. Diäthylanilin mit rauchender Schwefelsäure dargestellt werden.

---

[1]) Diese Berichte XI, 2101.

Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel in Lindenau-Leipzig. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus diazotirten Diamidoazodiphenylen. (D. P. 44881 vom 26. Februar 1887, Kl. 22.) Rothe, blaue und violette Baumwolle direct färbende Azofarbstoffe werden erhalten durch Kupplung der durch Diazotirung der aus Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl und 2 Molekülen Anilin, Toluidin, Xylidin oder Cumidin entstehenden Amidoazoverbindungen gewonnenen Diazoverbindungen mit α- und β-Naphtol, α- und β-Naphtolmonosulfosäure, β-Naphtoldisulfosäuren (R-Salz und α-Disulfosäuren), α- und β-Naphtylamin, α- und β-Naphtylaminmonosulfosäure. Von diesen können die die α- und β-Naphtylaminmonosulfosäurereste enthaltenden Farbstoffe in solche der α- und β-Naphtolmonosulfosäure durch Diazotiren und späteres Kochen mit Wasser umgewandelt werden.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung gelb- bis rothbrauner, im alkalischen Bade färbender Azofarbstoffe aus Chrysoïdin. (D. P. 44954 vom 10. November 1887, Kl. 22.) Nach dem Patent 22714 [1]) lassen sich die im Handel unter dem Namen Chrysoïdine bekannten Farbstoffe mit den Diazoverbindungen der Amide und deren Sulfosäuren zu gelben bis gelbrothen Farbstoffen verbinden, welche Baumwolle nur unter Verwendung von Tannin und Brechweinstein, Wolle jedoch nur im sauren Bade färben. — Bei der Einwirkung von Tetrazoverbindungen der Paradiamine auf diese Chrysoidine entstehen nun ebenfalls gelbe bis gelbrothe Producte, welche jedoch Baumwolle ohne Beize, Wolle im alkalischen, neutralen oder sauren Bade färben. Technisch brauchbare Resultate sind bis jetzt erzielt worden mit den Tetrazoverbindungen des Benzidins, Tolidins, Dianisidins, Diamidostilbens und des *p*-Phenylendiamins und deren Sulfosäuren. Während diese Farbstoffe aus den Tetrazoverbindungen der freien Basen im Wasser unlöslich sind, aber durch Sulfuriren wasserlöslich gemacht werden, erzielt man bei Anwendung der Sulfo- oder Carbonsäuren dieser Diamine direct im Wasser lösliche Farbstoffe. Unter Chrysoïdin fasst der Patentanspruch folgende Combinationen zusammen:

Anilin + *m*-Phenylendiamin,
Sulfanilsäure + *m*-Phenylendiamin,
α-Naphtylaminsulfosäure + *m*-Phenylendiamin,
β-Naphtylaminsulfosäure + *m*-Phenylendiamin.

[1]) Diese Berichte XVI, 1519.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung der β-Naphtolmonosulfosäure *F*. (D. P. 45221 vom 4. Juni 1887. Zusatz zum Patent 42112[1]) vom 22. September 1886, Kl. 22.) Wendet man das im Haupt-Patent geschützte Verfahren zur Erzeugung der β-Naphtolmonosulfosäure *F* anstatt auf die α-Naphtalindisulfosäure auf das Rohgemisch der Naphtalindisulfosäuren an, wie es beim Sulfuriren von Naphtalin gewonnen wird, so erhält man die β-Naphtolmonosulfosäure *F* neben der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure. Nach dem Erkalten der Schmelze werden die ausgeschiedenen Krystalle von der Mutterlauge getrennt; sie bestehen aus schwefligsaurem Natron und dem basischen Natronsalz der Schäffer'schen Säure; die alkalische Mutterlauge enthält hauptsächlich das basische Natronsalz der Naphtolmonosulfosäure *F*; man säuert an und erhält durch Fällen mit Kochsalz das β-naphtol-*F*-monosulfosaure Natron. Oder es wird das wie oben erhaltene Reactionsproduct in 500 L Wasser gelöst, die schweflige Säure durch Salzsäure ausgetrieben und die kochende Flüssigkeit mit Kochsalz gesättigt. Nach kurzem Stehen filtrirt man die siedende Lösung. Hierbei bleibt das Natronsalz der Schäffer'schen Säure fast vollständig zurück, während nach dem Erkalten aus dem Filtrat β-naphtol-*F*-monosulfosaures Natron krystallisirt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerung in der Darstellung von Farbstoffen. (E. P. 6319 vom 28. April 1888.) Die Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle zu färben, galt bisher als eine besondere Eigenthümlichkeit der aus der Einwirkung von Tetrazoverbindungen auf Phenole, Amine und deren Sulfosäuren resultirenden Farbstoffe. Dieselbe Eigenschaft kommt nunmehr auch den Natriumsalzen der Sulfosäuren des Thio- und Dithio-*p*-toluidins, welch letztere durch die Einwirkung von 2 Mol. oder von 4 und mehr Mol. Schwefel auf 1 Mol. *p*-Toluidin erhalten werden, zu; dieselben färben ebenfalls ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade und zwar schön grünlichgelb und lassen sich ausserdem auf der Faser diazotiren und mit Phenolen, Naphtolen und deren Sulfo- oder Carbonsäure zu Farbstoffen von gelboranger bis violetter Farbe combiniren. Die Darstellung des Dithio-*p*-toluidins geschieht durch Erhitzen von ca. 10 Th. *p*-Toluidin mit ca. 6—7 Theile Schwefel im Oelbade auf ca. 220 und schliesslich 250° bis zur Beendigung der Schwefelwasserstoffentwicklung. Durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak wird das Dithio-*p*-toluidin gereinigt. Die Sulfosäure desselben wird durch Sulfurirung seines schwefelsauren Salzes mit rauchender Schwefelsäure von ca. 40 pCt. Anhydridgehalt unter Abkühlung, die Sulfosäure des Thio-

[1]) Diese Berichte XX, 3, 117.

p-toluidins durch Behandlung desselben mit rauchender Schwefelsäure von ca. 20 pCt. Anhydridgehalt erhalten.

Farben. M. F. L. Ehrlich und C. Th. Storck in Frankfurt a./M. Verfahren zur Herstellung von druckfähigem Glanzgold, Glanzsilber und Glanzplatin. (D. P. 44044 vom 30. Juni 1887, Kl. 80.) Die bisher im Handel befindlichen Glanzgold- etc. -Präparate sind wegen ungenügender Consistenz als Druckfarben für Porzellane etc. nicht verwendbar. Um ein solches druckfähiges Präparat aus denselben zu erhalten, fällt man aus ihnen mittelst Aethers die Schwefelmetall-Schwefelharzverbindung aus und bringt letztere, nach erfolgter Trocknung, durch Lösen in Nitrobenzol oder ähnlichen Lösungsmitteln für Schwefelharz und Versetzen mit Schwefelbalsam auf die für eine Druckfarbe erforderliche Consistenz.

R. Dreyer in Halle a. S. Neuerung an der durch Patent 40909 geschützten Einrichtung zur Darstellung von Russ bei gleichzeitiger Dampfgewinnung. (D. P. 44871 vom 18. Januar 1888. Zusatz zum Patent 40909 [1]) vom 25. Januar 1887, Kl. 22.) Zur Erzielung einer möglichst grossen Ausbeute an Russ wird der Apparat des Patentes 40909 in einem geschlossenen Raum aufgestellt, welcher mit einer Vorrichtung zur Regulirung des Luftzutritts und des Abzuges der Verbrennungsproducte versehen ist. Zur Kühlung der Gefässe, an welchem sich der Russ niederschlagen soll, werden Fette und Oele und die hierbei sich entwickelnden Dämpfe zur Gasbereitung benutzt. Ausserdem beschreibt die Patentschrift noch einige constructive Abänderungen des Apparates.

[1]) Diese Berichte XX, 3, 753.

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

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Beweis der Vierwerthigkeit des Sauerstoffs, aus dem Studium der Azonaphtolverbindungen entnommen, von R. Meldola (*Philos. Mag.* 26, 403). Die Schlüsse, welche den Verfasser zur Annahme von vierwerthigem Sauerstoff in den β-Azonaphtolverbindungen führen, lassen sich nicht im Auszug zusammenfassen. Horstmann.

Van't Hoff's Hypothese und die Constitution des Benzols, von J. E. Marsh (*Philos. Mag.* 26, 426). Verfasser sucht zunächst die Bedingungen näher zu fassen, unter welchen geometrische Isomerie mit optischem Drehungsvermögen vereint ist. Er nennt »asymmetrisch« jeden Kohlenstoff in der Formel einer Verbindung, dessen Vertauschung mit seinem Spiegelbilde die Formel einer anderen Verbindung ergiebt. Optische Isomerie besteht nun, wenn durch diese Vertauschung zugleich die gesammte Formel der Verbindung in ihr Spiegelbild verkehrt wird. Im anderen Falle sind die Verbindungen geometrisch isomer, ohne nothwendig optisch verschieden zu sein. Die optische Verschiedenheit fehlt immer bei geometrisch Isomeren, deren Formel in Bild und Spiegelbild identisch erscheint. — Bezüglich der Benzolformel schliesst sich der Verfasser den Ansichten von Baeyer's (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 495) an, und zeigt, wie dieselben im Modell mit Hülfe des Kohlenstofftetraëders veranschaulicht werden können. Unerklärlich bleibt dabei, warum geometrisch Isomere des Benzols nicht existiren, die nach der Theorie zu erwarten wären. Schliesslich wird bemerkt, dass das Naphtalin und ähnliche Verbindungen mit mehreren sechsgliedrigen Ringen nicht eigentlich als Derivate des Benzols angesehen werden dürfen. Dieselben gehören vielmehr zu den Fettkörpern, in demselben Sinne wie die Hydroterephtalsäuren oder das Chinon nach von Baeyer. Benzolderivate können erst entstehen, wenn einer der Kohlenstoffringe durch Oxydation u. s. w. angegriffen ist. Die Eigenschaften des Naphtalins findet der Verfasser mit dieser Ansicht übereinstimmend.

Horstmann.

Circularpolarisation der Lösungen gewisser Tartrate, von J. H. Long (*Silliman's Journ.* 36, 351). Der Verfasser findet, dass das optische Drehungsvermögen des Natrium-Kalium-Tartrates durch die Gegenwart inactiver Neutralsalze des Natriums, des Lithiums und des Thalliums in der Lösung vermindert wird, durch Kalium- und Ammoniumsalze dagegen vermehrt. Die Erscheinung erklärt sich zum Theil, aber nicht vollständig, durch eine Verdrängung des Kaliums, bezw. des Natriums, aus dem Doppeltartrat. Horstmann.

Ueber den Zusammenhang zwischen den molecularen Eigenschaften unorganischer Verbindungen und ihrer Wirkung auf belebte Materie, von J. Blake (*Zeitschr. physikal. Chem.* II, 769). Uebersicht des Verfassers über seine langjährigen Untersuchungen, betreffend die biologischen Wirkungen verdünnter Salzlösungen, die durch Einspritzungen direct in den Blutkreislauf gebracht werden. Die Wirkungen sollen von der Werthigkeit, dem elektrochemischen Charakter und den Spectraleigenschaften der betreffenden Elemente abhängig sein. Horstmann.

Ueber die Dissociationstheorie der Elektrolyte, von J. H. van't Hoff und L. Th. Reicher (*Zeitschr. physikal. Chem.* II, 777). Die Verfasser geben Messungen des molecularen Leitvermögens der Lösungen einiger organischer Säuren bis zu grosser Verdünnung. Die Uebereinstimmung der Resultate mit der Dissociationstheorie der Elektrolyte ist vortrefflich. (Vergl. Ostwald, *diese Berichte* XXI, Ref. 130 und 391, und Planck, XXI, Ref. 338). Horstmann.

Ueber die Dissociation der Kohlensäure, von H. Le Chatelier (*Zeitschr. physikal. Chem.* II, 782). Die vorhandenen Beobachtungen über die Dissociation der Kohlensäure in hohen Temperaturen können in einem Ausdruck zusammengefasst werden, der sich aus der Theorie des chemischen Gleichgewichtes entwickeln lässt. Der Ausdruck liefert folgende Werthe des Dissociationscoëfficienten x, die mit der Erfahrung verglichen werden können:

Temperatur	Druck	x berechnet	x beobachtet	
1300	1 Atm.	0.003	>0.002	(Deville).
1500	1 »	0.008	<0.01	(Krafft).
2000	6 »	0.035	<0.05	(Mallard und Le Chatelier).
3000	1 »	0.4	—	(Deville).
3300	10 »	0.27	0.34	(Mallard und Le Chatelier).

Von der Angabe Deville's, dass die Dissociation unter einer Atmosphäre bei 3000° (Verbrennungstemperatur des Kohlenoxydknallgases) 0.4 betrage, wurde ausgegangen. Unter einem Druck von 0.001 Atm. würde sich der Dissociationsvorgang der Hauptsache nach

zwischen 1600 und 2800° abspielen; unter höheren Drucken müsste die Dissociationstemperatur höher hinauf rücken. — Der Einfluss der Dissociation auf die Temperatur der Schmelzöfen wäre zwar nicht Null, aber immerhin sehr klein, dagegen könnte die Leuchtkraft der Flammen bedeutend herabgesetzt sein. Bei der Explosion von Sprengstoffen, wo der Druck auf mehrere tausend Atmosphären, die Temperatur aber niemals über 3000° steigt, könnte die Dissociation vernachlässigt werden.

Horstmann.

Ueber die Reactionsgeschwindigkeit bei der Oxydation der Weinsäure, von Jean Krutwig (*Zeitschr. physik. Chem.* II, 787). Die Weinsäure wurde in wässriger Lösung bei verschiedenen Concentrations- und Mischungsverhältnissen durch Kaliumpermanganat oxydirt, und entweder die Zeitdauer des ganzen Vorganges gemessen, oder der Betrag des verbrauchten Permanganats nach einer gegebenen Zeit. Da allgemeine Schlüsse noch nicht gezogen werden konnten, möge bezüglich der Resultate auf die Tabellen des Originales verwiesen sein.

Horstmann.

Ueber die Oxydation des Jodwasserstoffs durch die Sauerstoffsäuren der Salzbildner, von O. Burchard (*Zeitschr. physikal. Chem.* II, 796). Die Versuche sind in der Weise angestellt, dass das Reactionsgemisch, welches Jodwasserstoff und eine der drei Halogenoxysäuren, wechselnd nach Verhältniss und Verdünnung, zuweilen ausserdem Zusatz fremder Säuren, enthielt, zu gegebener Zeit mit sauerem Natriumcarbonat versetzt wurde, um die Reaction aufzuhalten. Alsdann konnte das ausgeschiedene Jod titrirt werden, und zwar mit sauerem Natriumsulfit, welches sich unter den besonderen Umständen der Versuche brauchbar erwies. — Die Beobachtungen, deren Einzelheiten im Originale nachgesehen werden müssen, ergaben, dass die Oxydation des Jodwasserstoffs durch die Oxysäuren der Halogene ein regelmässig mit der Zeit fortschreitender Vorgang ist, dessen Verlauf wesentlich durch die Concentration der angewendeten Lösungen bestimmt wird. Die Menge des ausgeschiedenen Jods wächst anfänglich um so rascher mit der Zeit, je grösser die Concentration ist; später aber verlangsamt sich die Reaction und kommt nur nach sehr langer Zeit völlig zu Ende. Dieser Verlauf ist durch Curven veranschaulicht; es gelang nicht denselben in eine allgemeine Gleichung zu fassen. Doch wurde constatirt, dass die zur Oxydation einer bestimmten Menge Substanz erforderliche Zeit in derselben Weise von der Concentration abhängig ist, wie nach Landolt die Oxydation der schwefligen Säure durch Jodsäure. (Vergl. *diese Berichte* XIX, 1317.) — Am energischsten oxydirend auf Jodwasserstoff wirkt die Jodsäure, während die sonst sehr leicht zersetzliche und oxydirend wirkende Chlorsäure am wenigsten geneigt scheint, sich mit Jodwasserstoff

umzusetzen. In $^1/_{500}$ normaler Lösung waren z. B. durch die Reaction zwischen Jodwasserstoff und Jodsäure in äquivalenten Mengen nach einer Stunde bereits 5.5 Aequivalente Jod (statt 6) abgeschieden, durch Bromsäure dagegen bei 10fach grösserer Concentration nach 18 Stunden erst 3.7 Aequivalent, und durch Chlorsäure bei nochmals 10fach grösserer Concentration ($^1/_5$ norm.) nach 18 Tagen noch nicht 0.2 Aequivalent. — Durch Ueberschüsse je einer der beiden reagirenden Säuren wird die Geschwindigkeit des Oxydationsvorganges in sehr hohem Grade vermehrt, und zwar wirken gleiche Aequivalente Ueberschuss eines jeden der beiden Ingredienzien einander ziemlich gleich. — Fremde Säuren, sowohl solche, die an der Reaction Theil nehmen, als auch solche, welche nachweislich keine Umsetzung erleiden, beschleunigen in jedem Falle den Oxydationsvorgang, und zwar die letzteren im Verhältniss ihrer Avidität.

Horstmann.

Elektrochemische Studien. VII.: Ueber die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der Ionen und ihrer Wanderungsgeschwindigkeit, von W. Ostwald (*Zeitschr. phys. Chem.* 2, 840). Verfasser hat die Leitungsfähigkeit einer grösseren Anzahl Natriumsalze organischer Säuren in Verdünnungen von 32 bis 1024 Liter pro Grammäquivalent gemessen, in der Absicht, die Wanderungsgeschwindigkeit der negativen Ionen zu ermitteln. Diese Wanderungsgeschwindigkeit plus derjenigen des Wasserstoffs giebt nach Kohlrausch's Gesetz den Maximalwerth des Leitungsvermögens der freien Säuren für unendlich grosse Verdünnung, der direct nicht beobachtet werden kann, dessen Kenntniss aber zur Charakterisirung der Säuren nothwendig ist (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 243). Das Kohlrausch'sche Gesetz gilt streng genommen nur für diejenigen Elektrolyte, die vollständig in ihre Ionen dissociirt sind. Die Natriumsalze befinden sich nun nach wiederholt bestätigter Erfahrung bei mittlerer Verdünnung in vergleichbaren Zuständen, gleich weit von dem Grenzzustande entfernt. Der Maximalwerth ihres Leitungsvermögens kann daher durch eine Correction erhalten werden, die ein für allemal zu bestimmen ist. Um alsdann die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions zu erhalten, ist von jenem Grenzwerth des Leitungsvermögens die Wanderungsgeschwindigkeit des Natriums abzuziehen. Diese kann in der von Kohlrausch angegebenen Weise berechnet werden; nur muss die Rechnung wieder mit den Maximalwerthen des Leitungsvermögens und mit den Ueberführungszahlen für möglichst verdünnte Lösungen durchgeführt werden. Der Verfasser findet die Wanderungsgeschwindigkeit von Natrium gleich 44.5, von Kalium gleich 67.9, von Chlor 73.5, von NO_3 gleich 68.1 und von Wasserstoff angenähert gleich 220.5. — Auf diesem Wege konnte die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions von 44 organischen einbasischen Säuren bestimmt werden. Aus dem

Ergebniss zieht der Verfasser folgende Schlüsse: Isomere Ionen wandern gleich schnell. Mit zunehmender Zahl der in einem Ion enthaltenen Atome nimmt die Wanderungsgeschwindigkeit ab. Die Natur der zusammensetzenden Elemente hat einen Einfluss, der jedoch nur bei einfacher zusammengesetzten Ionen deutlich ist. Sowie aber die Anzahl der Atome im Anion mehr als etwa 12 beträgt, hängt die Wanderungsgeschwindigkeit fast nur noch von dieser Anzahl ab, und zwar so, dass die Unterschiede um so kleiner ausfallen, je grösser die Gesammtzahl ist. Nach der Zahl der Atome kann alsdann die Wanderungsgeschwindigkeit geschätzt werden. Horstmann.

Die Dampfdichte der Fluorwasserstoffsäure, von T. E. Thorpe und F. J. Hambly [Vorläufige Mittheilung] (*Chem. Soc.* 1888, 765). In einem grösseren Platinapparate wurden 14 Bestimmungen der Dampfdichte des Fluorwasserstoffes in kurzen Temperaturintervallen zwischen 26.4 und 88.9° ausgeführt. Die gefundenen Werthe entsprachen den Moleculargewichten 51.19 bei 26.4° und 20.58 bei 88.3°, so dass also ähnlich wie bei der Essigsäure mit steigender Temperatur ein Zerfallen in einfachere Molekülgruppen eintritt. (Siehe auch Gore, *Philos. Trans.* 1869, 173; und Mallet, *diese Berichte* XIV, 2232.) Schertel.

Einige Reactionen der Halogensäuren, von G. H. Bailey und G. J. Fowler (*Chem. Soc.* 1888, 755—761). Lässt man in einem Eudiometer Phosphorpentoxyd in Berührung mit trockenem Chlorwasserstoffgas, so findet eine — anfangs sehr langsame — Absorption statt. Das absorbirte Gas wird in der Barometerleere nicht wieder ausgegeben. Als man in einem passenden Apparate eine grössere Menge wasserfreier Phosphorsäure mit trockenem Chlorwasserstoff sich sättigen liess, wurde dieselbe flüssig. Beim Erhitzen destillirte Phosphoroxychlorid ab und Metaphosphorsäure blieb als Rückstand. In ähnlicher Weise verläuft die Reaction mit Bromwasserstoffgas. Jodwasserstoff wird von Phosphorpentoxyd nicht absorbirt. Lässt man eine Mischung von Chlorwasserstoff und Sauerstoff im zerstreuten Tageslichte in Berührung mit Quecksilber stehen, so tritt eine Verminderung des Gasvolumens ein. Die Analyse der entstandenen Quecksilberverbindung liess als wahrscheinlich erkennen, dass ein Oxychlorid des Quecksilbers $Hg_2 O Cl_2$ gebildet worden sei. Aus einer Mischung von 33 Vol. Sauerstoff und 45 Vol. Bromwasserstoff, welche im Dunkeln mit Quecksilber in Berührung gestanden hatte, war aller Bromwasserstoff verschwunden; aber die übriggebliebenen 37 Vol. Gas enthielten freien Wasserstoff. Nach einer Mittheilung von Richardson zerlegt Quecksilber gasförmige Brom- und Jodwasserstoffsäure im Dunkeln wie im Lichte vollständig, es mag Sauerstoff beigemischt sein oder nicht. Schertel.

Thiophosphorylfluorid, von T. E. Thorpe und J. W. Rodger [Vorläufige Mittheilung]. (*Chem. Soc.* 1888, 766—767). Wird Phosphorpentasulfid mit Fluorblei in einer bleiernen Röhre erhitzt, so entsteht ein farbloses Gas, welches die Zusammensetzung PSF_3 besitzt. Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn man eine Mischung von Phosphor, Schwefel und Fluorblei, letzteres in vielfach überschüssiger Menge, erhitzt oder Arsentrifluorid mit Thiophosphorylchlorid in geschlossener Röhre auf 150° erwärmt wird. Das Gas kann im Cailletet'schen Apparat verflüssigt werden. Es entzündet sich in der Berührung mit Luft und brennt mit einer blassen gelbgrünen Flamme mit blauer Spitze. Es löst sich in Wasser und Aether. Auf Quecksilber wirkt es nicht ein; wird es in einer Glasröhre über Quecksilber einige Zeit erhitzt, so verändert es das Volum, Schwefel und Phosphor scheiden sich aus und das rückständige Gas besteht nur aus Siliciumtetrafluorid. Thiophosphorylfluorid wird von Bleihyperoxyd vollkommen absorbirt und vereinigt sich mit Ammoniak zu einem weissen festen Körper. Wird metallisches Natrium in dem Gase erhitzt, so brennt es mit rother Flamme; der Rückstand entwickelt bei der Behandlung mit Wasser entzündlichen Phosphorwasserstoff. Schertel.

Ueber die Verbrennung gewogener Mengen Wasserstoff und das Atomgewicht des Sauerstoffes, von E. H. Keiser (*Americ. Chem. Journ.* 10, 249—261). Verfasser wägt, wie er in *diesen Berichten* XX, 2323 mitgetheilt hat, den Wasserstoff als Palladiumwasserstoff Durch Erwärmen des Gefässes, welches den Palladiumwasserstoff enthält, lässt sich ein langsamer Strom Wasserstoffgas entwickeln, der durch erhitztes Kupferoxyd verbrannt wird. Aus seinen früheren Versuchen ergab sich das Atomgewicht des Sauerstoffes = 15.872. In einer neueren Versuchsreihe wurde die Röhre, welche das Palladium enthielt, nachdem dasselbe mit Wasserstoff gesättigt war, bei gewöhnlicher Temperatur leergepumpt, um Stickstoff, welches dem Wasserstoffgase etwa beigemengt und in der Palladiumröhre zurückgeblieben war, zu entfernen. Da nach Beendigung des Versuches während der Abkühlung der Röhre der in derselben frei vorhandene Wasserstoff von dem Palladium wieder absorbirt wird, so ist der in der Röhre herrschende Druck bei der Wägung vor und nach dem Versuche derselbe. Aus zehn Bestimmungen ergab sich als mittlerer Werth für das Atomgewicht des Sauerstoffes 15.9492 (höchster Werth: 15.958; niedrigster Werth: 15.943). Schertel.

Das Atomgewicht des Zinks bestimmt aus der Zusammensetzung des Oxydes, von H. N. Morse und W. M. Burnton (*Americ. Chem. Journ.* 10, 311—321). Reines Zink für forensische Zwecke wurde mehrmals im Vacuum destillirt; die flüchtigsten und die am wenigsten flüchtigen Antheile wurden von der Verwendung

ausgeschlossen. Das reine Zink, dessen Spectrum keine Linien von Blei, Cadmium, Indium oder Zink erkennen liess, wurde in Nitrat verwandelt und dieses erst im Luftbade, dann in der Muffel, zuletzt bei der Temperatur, welche Stahl zum Schmelzen bringt, erhitzt. 15 Versuche wurden ausgeführt. Die gefundenen Werthe für das Atomgewicht des Zinks waren

	O = 16	O = 15.96
Höchster Werth . . .	65.281	65.119
Niedrigster Werth . .	65.253	65.091
Mittelwerth	65.269	65.106.

(Siehe Marignac, *diese Berichte* XVI, 3056; Reynolds und Ramsay ebenda XXI, 166, Ref.). Durch besondere Versuche hatten die Verfasser sich überzeugt, dass das Zinkoxyd bei Stahlschmelzhitze keine Dissociation erfahre; der Verlust, welcher eintritt, wenn man Zinkoxyd im Platintiegel über der Flamme erhitzt, wird durch reducirende Flammengase verursacht (*diese Berichte* XXI, 506 Ref.). Die Behauptung Marignac's, dass Zinkoxyd, welches durch Erhitzen des Nitrates dargestellt wurde, hartnäckig Oxyde des Stickstoffs zurückhalte, beruht auf einem Irrthume. Schertel.

Entfernung des jodsauren Kaliums aus Jodkalium durch Zinkamalgam, von H. N. Morse und W. M. Burnton (*Americ. Chem. Journ.* 10, 321). Die Kaliumjodidlösung wird mit Zinkamalgam gekocht. Dadurch wird das Jodat vollkommen reducirt unter Bildung von Zinkhydroxyd, die filtrirte Lösung ist frei von Zink und Quecksilber. Das Amalgam soll reich an Zink, und das Filter, durch welches die heisse Jodidlösung filtrirt wird, mit kochendem Wasser getränkt sein. Das Zinkamalgam stellt man vortheilhaft dar, indem man Zinkstaub mit Quecksilber in Gegenwart von Weinsäure schüttelt und mit Wasser auswäscht. Schertel.

Ueber den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reactionen bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Kohlenwasserstoffe, von Julius Schramm (*Monatsh. f. Chem.* 9, 842—853). Wie bereits (*diese Berichte* XXI, Ref. 783) hervorgehoben wurde, wirken nach den vorliegenden und früheren Untersuchungen des Verfassers Licht bezw. Finsterniss in derselben Richtung wie höhere bezw. niedere Temperatur. Es treten aber, wie ergänzend erwähnt werden möge, auch gewisse Unterschiede zwischen diesen Wirkungen hervor bezüglich der Substitution in der Seitenkette aromatischer Kohlenwasserstoffe. Das erste Bromatom substituirt nämlich sowohl am Lichte, als auch bei der Siedetemperatur ein Wasserstoffatom an dem dem Benzolkerne benachbarten Kohlenstoffatome, aber die Substitution eines zweiten Wasserstoffatoms erfolgt unter den

genannten Bedingungen an verschiedenen Stellen des Moleküls: so entsteht am Lichte aus Aethyl- bezw. *n*-Propyl- bezw. *n*-Butylbenzol und 2 Mol. Brom das α_2-Dibromäthyl-, bezw. α_2-Dibrompropyl- bezw. α_2-Dibrombutylbenzol (vergl. Baeyer's Nomenclatur, *diese Berichte* XVII, 963), während bei Siedetemperatur $\alpha\beta$-Dibromäthylbenzol bezw. $\alpha\beta$-Dibrompropylbenzol u. s. w. sich bildet. Ebenso wird aus je 1 Mol. Brom und Mesitylen bei Siedetemperatur Mesitylbromid, dagegen am Lichte *p*-Brommesitylbromid erhalten. Gabriel.

Ueber Zinn, von Léo Vignon (*Compt. rend.* **107**, 734—737). Das aus neutralen Lösungen von Zinnchlorür oder -chlorid durch Zink ausfallende Zinn oxydirt sich sehr leicht, so dass es nach mehrtägigem Verweilen an der Luft ca. 20—33 pCt. Zinnoxydul enthält. Durch einen verhältnissmässig geringen Gehalt an Oxydul büsst das Zinn seine Schmelzbarkeit ein; es verglimmt, wenn man es an der Luft erhitzt, und beim Glühen im Kohlensäurestrom liefert es zwar kleine Kügelchen von Metall, welche aber keinen Regulus ergeben, da sie durch dazwischen gelagertes, graues, pulvriges Zinnoxydul am Zusammenfliessen verhindert werden. Gabriel.

Einwirkung von Kalium auf Tetralkylammoniumjodide, von C. M. Thompson und J. Tudor Cundall (*Chem. Soc.* 1888, 761—764). Nach Weyl wirkt eine Lösung von Kalium in flüssigem wasserfreiem Ammoniak auf Chlorammonium in der Weise ein, dass freies Ammonium entsteht, welches sich mit Ammoniak zu einer blauen Lösung vereinigt. Seeley (*Chem. News* **28**, 169) bestreitet diese Angabe. Nach Versuchen der Verf. wird Tetramethylammoniumjodid durch Kalium, welches in Ammoniak gelöst ist nur theilweise zersetzt; als Zersetzungsproducte treten auf Kaliumjodid, Aethan und Trimethylamin. Tetramethylammonium wird entweder nicht gebildet oder ist unter den Versuchsbedingungen unbeständig. Wurde an Stelle des Tetramethylammoniumjodides Phenyltrimethylammoniumjodid angewendet, so beobachtete man die Bildung von Dimethylanilin und Trimethylamin neben Jodkalium. Schertel.

Ueber beryllhaltige Silicate, von P. Hautefeuille und A. Perrey (*Compt. rend.* **107**, 786—789). Wenn man die Componenten eines Aluminium- oder Beryllium-leucits ($4\,SiO_2 . Al_2O_3 . K_2O$ resp. $4\,SiO_2 . Be_2O_3 . K_2O$) bei 600—800° mit überschüssigem neutralem Kaliumvanadat zusammenschmilzt, so erhält man Krystalle (Ikositetraeder) von wechselnder Zusammensetzung, und zwar sind in den Thonerdeverbindungen auf 1 Aeq. Kalium 1 Aeq. Aluminium und 4 bis 5 Aeq. Kieselsäure, und in den Beryllverbindungen auf 1 Aeq. Kalium $^1/_2$ bis 1 Aeq. Beryllerde und 4—5 Aeq. Kieselsäure enthalten. Um einen Beryllleucit von der obigen Formel zu bereiten, muss man die

Componenten sehr schnell und hoch erhitzen und die Masse wieder umschmelzen. — Beim Zusammenschmelzen von gleichzeitig Beryll- und Thonerde enthaltenden Silicaten mit Kaliumvanadat resultiren Ikositetraeder, in welchen das Aequivalentverhältniss von Si/K = 4.5 — 4.8, R_2O_3/K = 0.75 — 1, und Al/Be = 0.5 — 1.75. Auf analogem Wege entstehen aus beryll- und eisenoxydhaltigen Silicaten Ikositetraeder, in welchen Si/K = 4.59 — 5,00, R_2O_3/K = 0.6 — 1.3, Fe/Be = 0.30 — 1.3 ist; ferner werden aus einer Mischung von Thonerde und Beryllerde mit 6 Aeq. Kieselsäure Prismen gewonnen, welche der Formel $6\,SiO_2 . R_2O_3 . K_2O$ entsprechen und wechselnde Mengen der beiden Erden enthalten. — Hiernach lässt sich also in ihren Verbindungen mit Kaliumsilicat die Beryllerde partiell durch Thonerde und Eisenoxyd ersetzen, spielt also die Rolle eines Sesquioxyds. In anderen Fällen verhält sich Beryllerde freilich wie ein Monoxyd. (Vgl. Humpidge, *diese Berichte* XIX, Ref. 202; Referent.) Gabriel.

Der Meteorit von Nowo-Urei, von M. Jerofejeff und P. Latschinoff (*Verh. d. Russ. kais. Miner. Ges.* Bd. XXIV, 1—34). Beschreibung der chemischen und mineralogischen Untersuchung eines Meteorits, der insofern ein besonderes Interesse bietet, als der darin enthaltene Kohlenstoff ausser in der amorphen Form auch als Diamant vertreten ist. W. Will.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Perlen, von George Harley und Harald S. Harley (*Proceed. Royal Soc.* 43, 461—465). Die qualitative Untersuchung australischer, brittischer (?) und Ceylon-Perlen ergab, dass dieselben nur aus Calciumcarbonat mit etwas organischer Substanz und Wasser bestehen. Schwefelsäure, Phosphorsäure und Magnesia waren nicht nachweisbar. Die quantitative Analyse einer Mischprobe, zu welcher je zwei kleine Perlen der drei Fundorte gewählt wurden, ergab 91.72 pCt. Calciumcarbonat, 5.94 pCt. organische (thierische) Substanz, 2.23 pCt. Wasser. Die Verfasser erwähnen, dass Perlmutter unter dem Mikroskope ein mit dem der Perle nahezu identisches Bild darbietet und weisen auf den grossen Unterschied der quantitativen Zusammensetzung hin, da Perlmutter nach einer Angabe in Watts Dictionary of Chemistry aus 66 pCt. Calciumcarbonat, 31 pCt. Wasser und 2.50 pCt. organischer Substanz bestehen soll. Die Richtigkeit dieser höchst unwahrscheinlichen Angabe durch einen Versuch zu prüfen, haben die Verfasser nicht unternommen. Schertel.

Organische Chemie.

Zur Nomenclatur der Verbindungen, welche Stickstoffkerne enthalten, von O. Widman (*Journ. pr. Chem.* 38, 185—201). Mit Azin wird jede Verbindung bezeichnet, welche einen sechsgliedrigen, aus Stickstoff und Kohlenstoff bestehenden, von neun Bindungen zusammengehaltenen Kern enthält. Zu den Monazinen gehören u. a. Pyridin, Chinolin und Acridin, deren Normen keine Abänderung erfahren sollen. Die Diazine sollen, je nachdem die beiden Stickstoffatome in Para-, Meta- oder Orthostellung zwischen den vier Kohlenstoffatomen stehen, Piazine, Miazine und Oiazine heissen. Piazin wäre also, was Merz Pyrazin und V. Meyer Aldin nennt Miazin Pinner's Pyrimidin. Ist mit dem Stickstoffkern ein anderer Kern verbunden, so treten die Silben Phen, Tolu, Naphta, Anthra davor. Das Chinoxalin würde also Phenpiazin, das Phenazin Diphenpiazin heissen. Für die bei Orthostellung der Stickstoffatome in den Oiazinen möglichen Isomerien werden die Buchstaben α und β zu Hülfe gerufen. In derselben Weise werden die isomeren Phentriazine unterschieden. — Eine Verbindung, welche einen fünfgliedrigen, aus Stickstoff und Kohlenstoff bestehenden, von sieben Bindungen zusammengehaltenen Kern enthält, ist ein Azol. Das Pyrol ist also mit Azol identisch, Indol ist Phenazol, Knorr's Pyrazol ist Oiazol, Wallach's Glyoxalin Miazol. Die von E. Fischer und Tafel als Indazole und Isindazole bezeichneten Körper werden Phenoiazol und Phenisoiazol genannt; die von Hübner besonders studirten Anhydroverbindungen, wie $C_6H_4 . N_2H . CH$, werden als Phenmiazole bezeichnet; Griess's Azimidobenzol ist ein Phentriazol. — Sechsgliedrige Kerne, welche Sauerstoff resp. Schwefel zwischen 1 Stickstoffatom und 4 Kohlenstoffatomen enthalten, heissen Azoxine resp. Azthine, und je nach der Stellung Pazoxin, Mazoxin, Oazoxin resp. Pazthin, Mazthin und Oazthin. Dementsprechend werden fünfgliedrige Kerne Mazoxol, Oazoxol resp. Mazthiol, Oazthiol genannt, also z. B. das Methenylamidophenol ist Phenmazoxol, das Methenylamidophenylmercaptan Phenmazthiol. — Verbindungen, welche Carbonylgruppen in Verbindung mit einer oder zwei Imidgruppen enthalten, sollen analog den Ketoverbindungen als Aciverbindungen bezeichnet werden.

Schotten.

Ueber einige Derivate des benachbarten Azotoluols, von W. Pospjechow (*Journ. der russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1888 (1), 608—610). Nachdem Verfasser festgestellt hatte (*diese Berichte* XX, Ref. 775), dass das benachbarte Azotoluol bei 54—55° schmilzt,

gewann er durch Einwirken von Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.40 das Mononitroazotoluol in nadelförmigen, rothbraunen, bei 87° schmelzenden Krystallen, die in Alkohol, Aether, Benzin und Chloroform löslich waren. Salpetersäure von 1.45 ergab ähnliche, jedoch nicht ganz homogene Krystalle vom Schmp. 248—235°; dieselben sind wohl das Dinitroazotoluol. Jawein.

Ueber den Gerbsäuregehalt des Sumachs des Kaukasus, von A. Lidow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1888 (1), 607—608). In den Blättern und Stengeln des Rhus cotinus wurde im Mittel 13.26 pCt. Gerbsäure gefunden und in den Blättern des Rhus coriaria 15.31 pCt. Die Stengel des Letzteren enthielten nur 3.40 pCt. Gerbsäure, ausserdem aber eine bedeutende Menge von Gallussäure, gegen 11 pCt. ungefähr. Jawein.

Ueber die Zersetzung des Acetons mit Chlorkalk von W. R. Orndorff und H. Issel (*Americ. Chem. Journ.* 10, 363—367). Die Verfasser studirten die bereits von Liebig beobachtete Bildung von Chloroform durch Einwirkung von Chlorkalk auf Aceton und stellten fest, dass dieselbe nach der Gleichung $2CH_3COCH_3 + 6CaOCl_2 = 2CHCl_3 + 2Ca(OH)_2 + 3CaCl_2 + Ca(C_2H_3O_2)_2$ erfolge; sie vermuthen, dass anfangs Methylchloral CH_3COCCl_3 gebildet und dieser durch das auftretende Calciumoxydhydrat in Chloroform und Calciumacetat gespalten werde. Schertel.

Ueber die Zersetzung einiger Diazoverbindungen mit Eisessig, von W. R. Orndorff (*Americ. Chem. Journ.* 10, 368—372). Wird Diazobenzolnitrat mit Eisessig auf etwa 70° erwärmt, so zersetzt es sich unter Bildung von Phenylacetat ($C_6H_5N_2.NO_3 + C_2H_4O = C_6H_5.C_2H_3O_2 + N_2 + HNO_3$). Neben Phenylacetat entsteht eine grosse Menge verharzter Substanz. Reines Phenylacetat siedet nach dem Verfasser unter 733 mm Druck bei 195°; der Quecksilberfaden war in seiner ganzen Länge von Dämpfen umgeben. Paradiazotoluolsulfat liefert unter Einwirkung von Eisessig *p*-Kresylacetat. Reines *p*-Kresylacetat, aus *p*-Kresol und Acetylchlorid dargestellt, zeigte unter 734 mm Druck constanten Siedepunkt bei 213° und das spec. Gewicht 1.0657 bei 4° C. *p*-Diazophenylschwefelsäure giebt bei der Behandlung mit Eisessig $C_6H_4<^{O.C_2H_3O}_{SO_3H}$. Schertel.

Ueber das Vorkommen der Raffinose in der Zuckerrübe, von E. O. v. Lippmann (*Deutsche Zuckerindustrie* XIII, 46, 1484). Es ist mehrfach behauptet worden, dass die vom Verfasser vor einigen Jahren beschriebene Darstellung von Raffinose aus Rübensaft nicht beweisend für das Vorkommen dieser Zuckerart im Safte selbst sei, sondern dass die Raffinose nur bei gewissen in der Zuckerindustrie üblichen

Verfahren durch die Einwirkung der in grossem Ueberschuss angewandten alkalischen Erden (Aetzkalk, Aetzstrontian) aus anderen Verbindungen abgespalten worden sei und auch bei dem beschriebenen Verfahren in Folge der Anwendung von Strontian erst entstanden sein könne. Verfasser hat (unter Berücksichtigung des langsameren Diffusionsvermögens der Raffinose gegenüber dem Rohrzucker (Harperath, de Vries) nun Osmosezucker, bei welchem also kein Alkali in Anwendung gekommen ist untersucht und daraus auf verschiedene Weise Raffinose isolirt, so dass das Vorkommen der Raffinose in der Rübe selbst nicht mehr bezweifelt werden kann. Die Bestimmung der Raffinose nach der Schleimsäuremethode liefert keine brauchbaren Zahlen, da noch andere Substanzen, welche bei der Oxydation mit Salpetersäure gleichfalls Schleimsäure liefern, zugegen sein können, vor Allem das γ-Galactan, dessen Verbreitung eine allgemeine sein muss. W. Will.

Ueber substituirte Pyroschleimsäuren, von Henry B. Hill und Arthur W. Palmer (*Americ. Chem. Journ.* 10, 373—391). Ueber δ-Sulfopyroschleimsäure. Ueber Sulfopyroschleimsäuren liegt nur eine Beobachtung von Schwanert (*Ann.* 116, 268) vor. Wird trockene Pyroschleimsäure langsam in die dreifache Gewichtsmenge rauchende Schwefelsäure, spec. Gew. 1.95, eingetragen, so löst sie sich ohne starke Färbung auf. Das Barytsalz, $BaC_5H_2SO_6 . 4H_2O$, krystallisirt in kugligen Aggregaten kleiner Krystalle; die bei 21° gesättigte Lösung enthält 3.4 pCt. Salz. Das saure Barytsalz scheidet sich aus concentrirten Lösungen in langen Prismen mit 6 Mol. Wasser aus, aus verdünnteren Lösungen krystallisirt es in rhombischen Tafeln mit 4 Mol. Wasser. Das Calciumsalz bildet concentrisch gruppirte flache Prismen, $CaC_5H_2SO_6 . 3H_2O$, die über Schwefelsäure verwittern. Das Bleisalz, $PbC_5H_2SO_6$, bildet büschelförmig verwachsene Nadeln, die in heissem Wasser leicht löslich sind. Das Silbersalz krystallisirt in wasserfreien, kurzen, dicken Prismen. Das normale Kaliumsalz, $K_2C_5H_2SO_6 . 4H_2O$, ist auch in kaltem Wasser sehr löslich, es tritt in langen leicht verwitternden Prismen auf, das saure Salz bildet grosse, wasserfreie Prismen. Das neutrale Natriumsalz, $Na_2C_5H_2SO_6 . 5H_2O$, krystallisirt aus Wasser in langen dünnen Nadeln, aus verdünntem Alkohol in feinen, verfilzten Nadeln, das saure Salz, $NaC_5H_3SO_6 . H_2O$, bildet lange, schlanke Prismen, welche über Schwefelsäure nicht an Gewicht verlieren. Amid der δ-Sulfopyroschleimsäure, $C_5H_2SO_4(NH_2)_2$. Das Chlorid der Säure ist ein zähes Oel, welches durch concentrirte Ammoniaklösung in das Amid verwandelt wird, welches aus kochendem Wasser in langen Prismen krystallisirt, die bei 213° schmelzen. — Einwirkung von Brom. Trockenes Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur wenig

auf δ-Sulfopyroschleimsäure; in geschlossenem Rohre tritt bei 100° durchgreifende Reaction ein. Dibrombernsteinsäure wird in ansehnlicher Menge gebildet, ferner etwas Mucobromylbromid und in geringer Menge ein schön krystallisirter, bromfreier, aber schwefelhaltiger Körper. Wässriges Brom verwandelt die Sulfobrenzschleimsäure in Fumarsäure. Salpetersäure vom spec. Gew. 1.20 oxydirt bei längerem Erwärmen gleichfalls zu Fumarsäure, neben welcher geringe Mengen Oxalsäure auftreten. Rauchende Salpetersäure verwandelt die Sulfosäure in die von Klinkhardt (*Journ. f. prakt. Chem.* [2], 25, 41) beschriebene δ-Dinitrobrenzschleimsäure, Schmp. 182—183°. Daneben tritt in kleinerer Menge eine stickstoffhaltige krystalline Substanz auf, welche bei 100—101° schmilzt, sonst aber noch nicht näher untersucht ist. — β-Brom-δ-Sulfobrenzschleimsäure. Rauchende Schwefelsäure (spec. Gew. 1.95) löst β-Brompyroschleimsäure ohne Verkohlung bei gewöhnlicher Temperatur. Die aus dem Barytsalze dargestellte β-Brom-δ-Sulfobrenzschleimsäure ist auch in kaltem Wasser leicht löslich und krystallisirt in strahlenförmig verwachsenen zerfliesslichen Nadeln. Das Barytsalz, $BaC_5HBrSO_6 . 4H_2O$, bildet flache zu Büscheln verwachsene Prismen. — Calciumsalz, $CaC_5HBrSO_6 . 6H_2O$, ist ungemein löslich, selbst in kaltem Wasser; aus syrupdicker Lösung scheiden sich lange strahlenartig verwachsene Nadeln aus. — Bleisalz, $PbC_5HBrSO_6 . 4H_2O$, erscheint in flachen büschelförmig verwachsenen Prismen. Kaliumsalz, $K_2C_5HBrSO_6 . 1^1/_2H_2O$, krystallisirt in sechseitigen, luftbeständigen Tafeln. — Die Beziehung zwischen dieser Bromsulfopyroschleimsäure und der δ-Sulfopyroschleimsäure wurde klargestellt, indem man die ammoniakalische Lösung des Barytsalzes der ersteren mit Zinkstaub entbromte. Das Barytsalz der entbromten Säure zeigte sich identisch mit dem Barytsalze der δ-Sulfobrenzschleimsäure. — Wässeriges Brom wirkt auf β-Brom-δ-Sulfobrenzschleimsäure unter Bildung von Monobromfumarsäure ein. — Wird β-Brom-δ-Sulfopyroschleimsäure allmählich zu dem dreifachen Gewichte rauchender Salpetersäure gegeben, so vollzieht sich in der Kälte langsam, rascher beim Erwärmen eine Reaction ohne bemerkenswerthe Oxydation. Als Hauptproduct entsteht β-Brom-δ-Nitrobrenzschleimsäure, welche in heissem Wasser leicht sich löst und beim Abkühlen in langen büschelförmig verwachsenen flachen Nadeln krystallisirt. Die Krystalle enthalten 1 Mol. Krystallwasser; die wasserfreie Säure schmilzt bei 159—160°. — βγ-Dibrom-δ-Sulfobrenzschleimsäure. βγ-Dibrompyroschleimsäure löst sich in rauchender Schwefelsäure unter Bildung der Sulfosäure. Die βδ-Dibrompyroschleimsäure wird von rauchender Schwefelsäure so gut wie nicht angegriffen, so dass zur Darstellung der Sulfosäure das Gemenge der beiden isomeren Dibrompyroschleimsäuren angewendet werden kann. Die freie Säure ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in breiten flachen

Prismen. Das Baryumsalz, $BaC_5Br_2SO_6 . 5 H_2O$, scheidet sich aus der heiss gesättigten wässrigen Lösung in langen seideglänzenden Nadeln aus. Die bei 20° gesättigte Lösung enthält 4.17 pCt. wasserfreies Salz. — Das Bleisalz, $PbC_5Br_2SO_6 . 4 H_2O$, bildet feine verfilzte Nadeln; das Silbersalz, $Ag_2C_5Br_2SO_6H_2O$, grosse rhombische Tafeln. Das Kaliumsalz, $K_2C_5Br_2SO_6 . H_2O$, krystallisirt in flachen schief abgeschnittenen Prismen. — Durch Elimination des Broms aus der $\beta\gamma$-Dibrom-δ-Sulfobrenzschleimsäure wurde eine Sulfobrenzschleimsäure erhalten, deren Baryumsalz mit demjenigen der auf directem Wege dargestellten Säure identisch ist. — Wässriges Brom oxydirt die Dibromsulfosäure zu Dibrommaleïnsäure, ebenso wirkt verdünnte Salpetersäure beim Erwärmen. Rauchende Salpetersäure verwandelt die Dibromsulfosäure in ein Gemenge zweier Substanzen. Man behandelt dasselbe mit verdünnter Natriumcarbonatlösung und schüttelt die Lösung mit Aether aus. Aus der alkalischen wässrigen Lösung scheiden Säuren die bei 204—205° schmelzende Dibromnitropyroschleimsäure aus. Der ätherische Auszug hinterlässt beim Verdunsten eine gelbe, in heissem Wasser schwer lösliche Substanz, welche bei langsamer Abkühlung in dicken Prismen krystallisirt. Auch in Alkohol ist dieselbe schwer löslich, leicht aber in Benzol; bei noch längerem Stehen scheidet sie sich in grossen, durchsichtigen, gelben Prismen aus, die an der Luft rasch Benzol abgeben. Die verwitterten Krystalle schmelzen bei 150—151°; sie bestehen aus Dibromdinitrofurfuran, und $\alpha\alpha$-Dinitro-$\beta\beta$-dibromfurfuran. Schertel.

Ueber Tribromtrinitrobenzol, von C. Loring Jackson und John F. Wing (*Americ. Chem. Journ.* 10, 283—294). 20 g Tribromdinitrobenzol aus symmetrischem Tribrombenzol werden in einer Mischung von 500 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1.51, welche möglichst frei von Untersalpetersäure ist, mit einem Drittel dieses Volumens rauchender Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst und die Lösung in der lose geschlossenen Flasche 3—4 Stunden lang gelinde gekocht. Man lässt abkühlen, giesst den Inhalt der Flasche mit der ausgeschiedenen harten Substanz in Schnee oder Eis und wäscht den Niederschlag mit Wasser aus. Man entfernt sodann mit heissem Alkohol das unveränderte Tribromdinitrobenzol und krystallisirt zur Trennung von Tetrabromdinitrobenzol so oft aus Chloroform, bis die Substanz den constanten Schmp. 285° besitzt. Das Tribromtrinitrobenzol erscheint in weissen Krystallen, deren Habitus je nach dem Lösungsmittel, aus welchem sie sich bilden, verschieden ist. Aus Benzol krystallisiren hexagonale Prismen, welche in hexagonalen Pyramiden enden; aus einer Mischung von Benzol und Alkohol lange dünne Prismen, welche unter dem Mikroskope als Reihen hexagonaler Pyramiden erscheinen; ähnlich ist die Krystallisation aus Chloroform.

Der Körper schmilzt bei 285° (uncorr.), zeigt aber schon bei 175° Neigung, sich zu verflüchtigen. In heissem Alkohol ist er nur wenig löslich, wohl aber in einem Gemisch von Alkohol und Benzol, in Aether, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. Die Ursache, dass Wurster und Bevan (*diese Berichte* XII, 1821) die bereits von Körner beobachtete Verbindung nicht darzustellen vermochten, suchen die Verfasser in dem geringeren Gehalte der Salpetersäure (siehe *diese Berichte* XXI, Ref. 51). Das Tribromtrinitrobenzol ist ausserordentlich reactionsfähig. Triamidotrinitrobenzol, $C_6(NH_2)_3(NO_2)_3$. Wird Tribromtrinitrobenzol mit alkoholischem Ammoniak versetzt, so färbt sich die Lösung orangeroth; die Reaction schreitet in der Kälte fort, muss aber zuletzt durch Kochen der Mischung unter Anwendung eines Rückflusskühlers vollendet werden. Auch die Mischung von Tribromtrinitrobenzol und Tetrabromdinitrobenzol, welche bei der Reindarstellung des Tribromtrinitrobenzols erhalten wird, kann zur Darstellung des Triamidotrinitrobenzols benutzt werden, weil das alkoholische Ammoniak auf Tetrabromdinitrobenzol nicht einwirkt. Man erhält das Triamidotrinitrobenzol als ein amorphes gelbes oder orangefarbiges Pulver; aus Anilin oder Nitrobenzol krystallisirt, bildet es kleine, rhombische Tafeln. Von concentrirter Schwefelsäure wird es gelöst, scheidet sich aber bei der Verdünnung unverändert wieder aus. Auch mit Salzsäure scheint es keine Verbindung einzugehen. — Die orangerothe Lösung, welche bei der Darstellung des Triamidotrinitrobenzols entsteht, enthält noch zwei andere, bis jetzt noch nicht untersuchte Substanzen. — Trianilidotrinitrobenzol entsteht, wenn eine Mischung von 1 Mol. Tribromtrinitrobenzol mit 6 Mol. Anilin etwa zwei Tage sich selbst überlassen wird. Aus einer Mischung von Alkohol und Chloroform krystallisirt es in zarten, rothen Nadeln, welche bei 238° schmelzen; es bildet keine Salze. Tetrabromdinitrobenzol, welches zuerst von Richter (*diese Berichte* VIII, 1427) beschrieben worden ist, wird bei der Darstellung des Tribromtrinitrobenzols stets gebildet; die Trennung erfolgt nur mit Schwierigkeit (siehe auch *diese Berichte* XXI, 1707). Das Tetrabromdinitrobenzol beginnt bereits bei 175° zu sublimiren. Das Brom ist darin fester gebunden als im Tribromtrinitrobenzol, denn es wird beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak nicht hinweggenommen. Schertel.

Siliciumtetrafluoride einiger Basen, von Arthur M. Comey und F. W. Smith (*Americ. Chem. Journ.* 10, 294—296; siehe *diese Berichte* XXI, Ref. 613). Dargestellt wurden Trinitrosodimethylanilindisilicotetrafluorid, ein citronengelbes, amorphes Pulver, und Dipyridinsilicotetrafluorid, ein weisses, amorphes Pulver, welches sich beim Aufbewahren oder durch Sublimiren in Tripyridindisilicotetrafluorid verwandelt. Durch Sublimation wird es als eine krystalline, leicht zerfliessliche Kruste erhalten. Schertel.

Catalpin, ein Bitterstoff, von Edo Claassen (*Americ. Chem. Journ.* 10, 328—330). Der Bitterstoff ist in der Frucht und reichlicher in der Rinde von Catalpa bignonioïdes Wal. enthalten. Er krystallisirt in strahlenförmig verwachsenen, weissen, seideglänzenden und bisweilen gekrümmten Nadeln. In kaltem Wasser und in Alkohol ist er leicht löslich, spärlich in Aether, unlöslich oder fast unlöslich in Benzol und Chloroform. Das Catalpin ist ein Glucosid; Analysen theilt der Verfasser nicht mit. Schertel.

Ueber Homopterocarpin und Pterocarpin aus rothem Sandelholz, von P. Cazeneuve und L. Hugounenq (*Compt. rend.* 107, 737—740). Verfasser haben das Verhalten der von ihnen früher (*diese Berichte* XX, Ref. 479) beschriebenen Körper gegen verschiedene Reagentien geprüft. 1. Homopterocarpin wird beim Kochen mit rauchender Salpetersäure u. A. in Oxalsäure und zwei Trinitroorcine verwandelt, von denen das eine gelbe Nadeln vom Schmp. 162° darstellt, das andere flüssig ist. Mittels überschüssigem Brom werden Krystallblättchen von $C_{24}H_{18}Br_6O_6$ (Schmp. ca. 270°) und durch 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Homopterocarpin in Chloroform farblose Krystalle von $C_{24}H_{23}BrO_6$ erhalten, so dass also die ursprüngliche Formel ($C_{12}H_{12}O_3$) zu verdoppeln ist. Verfasser glauben, dass im Homopterocarpin eine Art Polyorcin ($3[C_7H_5(OCH_3)(OH)_2]-3H_2O$) vorliegt. — 2. Pterocarpin giebt in Schwefelkohlenstofflösung mit 2 Mol. Brom ein Bromderivat, $C_{20}H_{15}BrO_6$ (aus Benzolalkohol in gelblichen Nadeln vom Schmp. 93°), besitzt also die Formel $C_{20}H_{16}O_6$ (nicht $C_{10}H_8O_3$) und ist offenbar ein niedrigeres Homologes des Homopterocarpins. Gabriel.

Ueber einen gleichzeitig sauren und basischen Körper aus Leberthran: Morrhuinsäure, von Arm. Gautier und L. Mourgues (*Compt. rend.* 107, 740—743). Ausser den früher (*diese Berichte* XXI, Ref. 645, 763) erwähnten Basen haben die Verfasser aus dem Leberthran eine Säure $C_9H_{13}NO_3$, Morrhuinsäure, isolirt; dieselbe ist ursprünglich in einer anscheinend lecithinartigen Verbindung enthalten, welche durch Säuren oder Alkalien in Glycerin, Phosphorsäure und die genannte Säure zerfällt. Zur Gewinnung der Morrhuinsäure wird Leberthran mit 35° warmem, 5 pCt. Salzsäure enthaltendem Alkohol erschöpft. Der Auszug, mit Pottasche neutralisirt, in vacuo bei 45° verdunstet, der Rückstand angesäuert, einen Augenblick auf 100° erhitzt und mit 85° warmem Alkohol behandelt; letzterer löst die Säure und lässt sie als zähes, gefärbtes Oel beim Verdunsten zurück. Die Säure wird durch das Bleisalz gereinigt und stellt eine ölige Masse dar, welche in flachen quadratischen Prismen oder in lanzenspitzenähnlichen Formen zu krystallisiren vermag, unangenehm aromatisch riecht, sich in warmem Wasser und in Alkohol, sehr wenig in Aether

löst, stark sauer reagirt und ein krystallisirtes salzsaures und Platin-Salz liefert. Bei der Destillation mit Kalk giebt sie eine Pyridinbase, und bei der Oxydation eine Pyridincarbonsäure; Verfasser fassen sie daher als ein Hydropyridinderivat, $C_5H_5N.(OH)(C_3H_6.CO_2H)$, auf. Die Säure ist anscheinend mit De Jungh's Gaduin identisch. Gabriel.

In den Wollwaschwässern ist Glycolsäure und *n*-Brenzweinsäure vorhanden, wie A. und F. Buisine (*Compt. rend.* **107**, 789—192) nachweisen. Vergl. hierzu die früheren Abhandlungen derselben Autoren in *diesen Berichten* XXI, Ref. 532 etc. Gabriel.

Ueber Yarak, ein gegohrenes Getränk der Wilden am oberen Orinoko, von V. Marcano (*Compt. rend.* **107**, 743—745). Verfasser beschreibt die Bereitung des Yarak und eigene Versuche, welche er zur Aufklärung der Vorgänge bei der Darstellung des genannten berauschenden Getränkes angestellt hat. Gabriel.

Analytische Chemie.

Ueber die Reinigung der für Kjeldahl's Methode bestimmten Schwefelsäure von Stickstoffverbindungen, von G. Lunge (*Zeitschr. f. angew. Chemie* 1888, Heft 23, S. 661). Verfasser weist nach, dass das von Meldola und Moritz empfohlene Verfahren (*diese Berichte* XXI, Ref. 453) zur Reinigung der Schwefelsäure von Stickstoffverbindungen völlig unbrauchbar ist. Der Irrthum von Meldola und Moritz schreibt sich daher, dass dieselben die Verunreinigung der Säure durch Stickstoffverbindungen einem Gehalt an Ammonsulfat zuschreiben, der durch Behandlung mit Kaliumnitrit entfernt werden könne, während doch meist die Gegenwart der Nitrosylschwefelsäure die Ursache des Stickstoffgehalts der Schwefelsäure ist; eine Substanz, welche zu dem beim Versetzen der Schwefelsäure mit Kaliumnitrit gebildet wird und durch Abdestilliren eines Theiles der Säure nicht entfernt werden kann. W. Will.

Elektrolytische Bestimmung des Eisens von Edgar F. Smith (*Amer. Chem. Journ.* 10, 330—332). Eine Lösung von Eisenammoniumsulfat wurde mit einer Lösung von Natriumcitrat und einigen Tropfen Citronensäure versetzt und einem Strome, welcher 6—15 ccm Knallgas in der Minute entwickelte, ausgesetzt. Das Eisen wurde dicht und

mit stahlgrauer Farbe niedergeschlagen und behielt das blanke Aussehen wochenlang. Die quantitativen Resultate waren befriedigend. Die Anwesenheit von Thonerde oder Titanoxyd beeinträchtigte die Fällung nicht. Schertel.

Die Behandlung natürlicher Silicate mit Salzsäure, ein Mittel zur Aufklärung der Structur derselben, von E. A. Schneider (*Amer. Chem. Journ.* 10, 405—408). Verfasser hält es für möglich, durch Behandlung der Silicate mit Salzsäure und Untersuchung der gelösten und ungelöst bleibenden Antheile die chemische Constitution der natürlichen Silicate zu ergründen. Schertel.

Eine Methode zur Analyse von Butter, Oleomagarin, etc., von H. N. Morse und W. M. Burton (*Americ. Chem. Journ.* 10, 322—328). Das Verfahren ist gegründet auf die Thatsache, dass für jedes Fett oder Oel das Verhältniss derjenigen Mengen Alkali, welche zur Neutralisation der löslichen einerseits und der unlöslichen Säuren andererseits nöthig sind, ein constantes, aber für die verschiedenen Fette und Oele ein durchaus verschiedenes ist. Für folgende Fette sind die relativen Mengen Alkali zur Sättigung der löslichen und unlöslichen Säuren durch Versuchsreihen ermittelt:

	Proc. KOH für unlösliche Säuren	Proc. KOH für lösliche Säuren
1. Butter	86.57	13.17
2. Cocosnussöl (ungewaschen)	91.85	8.17
3. Dasselbe (mit heissem Wasser gewaschen)	92.43	7.42
4. Dasselbe (mit verdünntem Natriumcarbonat gewaschen	92.33	7.45
5. Baumwollsamenöl	92.05	7.76
6. Oleomagarin	95.40	4.57
7. Schweinefett	95.96	3.82
8. Rindstalg	96.72	3.40

Das Verfahren verlangt 1. eine Lösung von Chlorwasserstoffsäure, welche im Kubikcentimeter 0.020 g Kaliumhydroxyd entspricht; 2. eine Lösung von dem zehnten Theil der vorigen; 3. eine Lösung von Kaliumhydroxyd in 95 procentigem Alkohol, welche ungefähr der Lösung (1) entspricht; 4. eine Kaliumhydroxydlösung in 95 procentigem Alkohol entsprechend der Lösung (2). — Das trockene und filtrirte Fett wird während des Erstarrens wohl durchgerührt um die Trennung höher und niedriger schmelzender Bestandtheile zu verhüten. Von der Probesubstanz wird eine Menge von 1—2 g in eine Erlenmeyer'sche

Flasche von etwa 250 ccm Inhalt gebracht und mit derjenigen Menge Kalilösung, welche 40 ccm der Lösung No. 1 entspricht, auf dem Wasserbade bis zum Sieden des Alkohols erwärmt und etwa 20 Minuten im Sieden erhalten. Der Ueberschuss an Alkali wird dann mit der Säure No. 1 unter Anwendung von Phenolphtalein als Indicator bestimmt und somit dasjenige Gewicht Kaliumhydroxyd ermittelt, welches zur Neutralisation der gesammten im Fette vorhandenen Säuremenge erforderlich war. Die Flasche wird nun auf das Wasserbad zurückgebracht und erhitzt, bis aller Alkohol weggetrieben ist. Während der Alkohol verdampft, wird die vorher neutrale Seife etwas alkalisch, zweifellos, weil eine geringe Menge der flüchtigen Säuren in der Form von Aethern weggeht. Der kaum merkbare dadurch verursachte Verlust kann vermieden werden, wenn man die Lösung durch sehr verdünnte Essigsäure wieder neutralisirt. Sobald der Geruch nach Alkohol nicht mehr wahrnehmbar ist, versetzt man die Seife mit derjenigen Quantität Säure No. 1, welche nöthig ist um alle darin enthaltenen Fettsäuren gerade frei zu machen. Diese Menge wird angegeben durch die Differenz zwischen 40 und der Anzahl Kubikcentimeter Säure, welche zur Neutralisation des bei der Verseifung überschüssig angewendeten Alkalis erforderlich war. Die Flasche wird abermals auf dem Wasserbade erwärmt bis die Flüssigkeit klar geworden ist. Um den Verlust flüchtiger Säuren zu vermeiden, setzt man auf die Flasche einen Stopfen, durch welchen eine 5 mm weite und 400 mm lange Glasröhre geht. Das obere Ende der Röhre ist abwärts gebogen und mündet in eine kleine U-Röhre, welche wenige Kubikcentimeter Wasser enthält. Der Inhalt der Flasche wird durch ein doppeltes Filter aus starkem Papier, welches mit heissem Wasser angefeuchtet wurde, filtrirt und mit kochendem Wasser gewaschen, bis das Volumen des Filtrates 1 L ausmacht, man trägt Sorge, die Flasche vollkommen auszuspülen. Der Inhalt der U-Röhre wird dem Filtrate zugefügt. Der Trichter, welcher die ausgewaschenen unlöslichen Säuren enthält wird auf die Flasche gesetzt, welche zur Verseifung gedient hat, das Papier wird durchgestossen, und der Filterinhalt mit heissem 50 procentigem Alkohol in die Flasche gespült. Auf diese Weise sind die löslichen von den unlöslichen Säuren getrennt. Die ersteren können direct durch die verdünntere Alkalilösung titrirt werden. Um die unlöslichen zu bestimmen, versetzt man dieselben mit derjenigen Menge Alkali, welche zur Verseifung erforderlich war und titrirt den Ueberschuss mit der verdünnteren Säure zurück, nachdem man auf dem Wasserbade erwärmt hat. — Diese Methode gestattet leicht zwischen Naturbutter und jeder Mischung von Kokosnussöl mit anderen Fetten und Oelen zu unterscheiden und giebt noch zuverlässige Resultate, wenn die Methoden von Hehner und Köttsdörfer im Stiche lassen. Nach Morse kann eine Mischung

von 50 pCt. Butter mit 27.5 pCt. Oleomagarin und 22.5 pCt. Kokosnussöl weder nach Hehner's noch nach Köttsdörfer's Verfahren von Naturbutter unterschieden werden. Nach der Methode des Verfassers ergab sich, dass in dieser Mischung zur Neutralisation der unlöslichen Säuren 90.17 pCt. Kalilauge zur Neutralisation der löslichen 9.70 pCt. Kalilauge nötig waren. Zur Unterscheidung der Butter von anderen Fetten und Mischungen genügt die Bestimmung der unlöslichen Säuren. Es ist auch nicht nothwendig das Gewicht der zur Probe angewandten Fettmengen zu kennen. — Um den Fehler zu vermeiden, welcher etwa durch Einwirkung der alkalischen Lösungen auf die Substanz des Glases entstehen könnte, soll man die Kochflasche einige Zeit mit starker Natronlauge auskochen, dann wird die schwache, beim Versuch verwendete, keinen Einfluss üben. Schertel.

Ueber Erythroxylon Coca aus Indien, von C. J. H. Warden (*Chem. News* 58, 249). Analyse einer Anzahl von Cocablättern mit besonderer Berücksichtigung des Alkaloïdgehalts. W. WIII.

Eine Tabelle zur Berechnung der Salpetersäure aus dem gefundenen Volum Stickoxyd von A. Baumann (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 23, 662).

Apparat zur fractionirten Destillation im Vacuum von Spencer B. Newbury (*Americ. Chem. Journ.* 10, 362). Der Apparat hat den Vorzug, dass er leicht mit den Hilfsmitteln zusammengestellt werden kann, welche fast in keinem Laboratorium fehlen. Wegen der Einzelheiten muss auf die Zeichnung der Originalabhandlung verwiesen werden. Schertel.

Untersuchung und Beobachtung von Trinkwasser, von E. Reichardt (*Archiv d. Pharm.* XV, 1888, Heft 23, S. 1049).

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 1. December 1888.

Apparate. J. Nemetz in Wien. Präcisionswaage mit zwei je nach Erforderniss abwechselnd zu benutzenden Waagebalken-Drehschneiden. (D. P. 45010 vom 19. Mai 1888, Kl. 42.) Um die Präcisionswaage in eine schnell schwingende verwandeln zu können und um ihre Mittelschneide bei den gröberen Wägungen zu schonen, ist über derselben vorspringend eine zweite Schneide angeordnet, welche in bekannter Art und Weise in die zugehörige Pfanne gesenkt wird, dergestalt, dass hierbei auch gleichzeitig die erstere Schneide entlastet wird.

A. Schönemann in Berlin. Apparat zum Erwärmen von Flüssigkeiten. (D. P. 45002 vom 25. November 1887, Kl. 12.) In einem cylindrischen Heizbehälter ist ein ringförmiger Flüssigkeitsbehälter um seine mittlere verticale Achse drehbar angeordnet. Derselbe trägt an seinem unteren Rande schräg abstehende Stossflächen, gegen welche das in den leeren oder mit einer Heizflüssigkeit gefüllten Heizbehälter mit geeigneten Druck oder geeigneter Geschwindigkeit einströmende Erwärmungsmedium (-Flüssigkeit) stösst und den inneren Flüssigkeitsbehälter — bezw. die darin befindliche Flüssigkeit — gleichzeitig erwärmt und in Rotation versetzt. Heizflüssigkeit sowohl wie zu erwärmende Flüssigkeit können continuirlich zu- und abfliessen. Der Stossraum kann von dem übrigen Heizraum durch eine durchlochte Platte getrennt werden.

Grusonwerk in Magdeburg-Buckau. Pfannen- und Retortenboden mit Rippen und dazwischen gelegten schlechten Wärmeleitern. (D. P. 45121 vom 27. März 1888, Kl. 12.) Die Pfannen- oder Retortenböden erhalten Rippen mit Zwischenräumen von schwalbenschwanzförmigem Querschnitt, welch letztere mit Chamotte oder einem anderen schlechten, aber feuerbeständigen Wärmeleiter ausgefüllt sind. Durch diese Einrichtung soll der Verschleiss der Böden namentlich von Trockpfannen verlangsamt werden.

Büttner & Meyer in Uerdingen. Vorrichtung zum selbstthätigen Vermischen von breiigen und festen Massen. (D. P. 44889 vom 11. September 1887, Kl. 62.) Das Vermischem geschieht zur Herstellung von krümeliger Massen, welche mit Hülfe des Apparates, Patent 34031[1]), eingetrocknet werden können. Um durch Aufblähen der halbtrockenen Masse das Austrocknen zu unterstützen, wird derselben kohlensaures Ammoniak zugefügt.

H. W. Butzke in Berlin. Trockner für Festes und Flüssiges. (D. P. 45302 vom 21. März 1888, Kl. 82.) Der Trockenapparat besteht aus einer feststehenden terrassenförmig nach aussen abfallenden, von unten geheizten Trommel. Das Trockengut wird in der Mitte aufgegeben und durch ein Rühr- und Schaberwerk allmählich, von Stufe zu Stufe nach dem äusseren Rande zu geschafft, von wo es in eine Trockenmulde abfällt.

Metalloïde. Fahlberg, List & Co. in Salbke bei Westerhüsen a./Elbe. Apparat zur Darstellung von Phosphortrichlorid. (D. P. 44832 vom 29. Mai 1887, Kl. 12.) Die Einwirkung des Chlors auf den im geschmolzenen Zustande zugeführten Phosphor geschieht in einer durch Dampfmantel geheizten Retorte aus Eisen, Kupfer, Phosphorbronce, Messing oder Nickel, welche Metalle bezw. Legirungen, wie Erfinder beobachtet haben, bei einem Ueberschuss von Phosphor vom Chlor nicht angegriffen werden.

F. Windhausen in Berlin. Verfahren und Apparate zur Darstellung flüssiger Kohlensäure aus den Verbrennungsgasen von reiner Kohle. (D. P. 45102 vom 26. August 1887, Kl. 12.) In einer Compressionspumpe werden reine und gekühlte Verbrennungsgase zugleich mit einem Theil reinen Wassers angesaugt und, entsprechend hoch comprimirt, mit dem angesaugten Wasser in einen Röhrencondensator verdrängt; in demselben werden die Gase und das Wasser durch Oberflächenkühlung mittelst Kühlwassers gekühlt. Dabei absorbirt das mit den Gasen angesaugte und mit denselben innig gemischte Wasser je nach Temperatur und Druck einen entsprechenden Theil der in den Verbrennungsgasen enthaltenen Kohlensäure. Dieses kohlensäurehaltige Wasser und die bei entsprechend hohem Druck condensirte reine Kohlensäure strömt sodann in Verbindung mit den nicht absorbirten Gasen in einen Condensator, von wo aus die nicht condensirten Gase durch ein mit Rückschlagventil versehenes Rohr oben abgeführt werden, während die condensirte Flüssigkeit (Kohlensäure + Wasser) in einen cylinderförmigen Verdampfer abfliesst.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 3, 270.

Hier wird durch äussere Erhitzung unter gleichbleibendem Druck die Kohlensäure zum Verdampfen gebracht und nach einem mit Kühlmantel versehenen Condensationsgefäss geleitet, wo dieselbe sich unter eigenem Drucke wieder condensirt und als flüssige Kohlensäure in die bekannten Kohlensäureflaschen abgezogen wird.

E. de Haën in List vor Hannover. Verfahren zur Darstellung der Doppelverbindung des Antimonfluorids mit Alkalichloriden. (D. P. 45222 vom 25. Juni 1887, Kl. 12.) Das Verfahren bezweckt an Stelle des theuren Brechweinsteins das Antimonfluorid der Industrie zu billigem Preise in fester Form zu liefern, und zwar in Form von bisher unbekannten Antimonfluorid-Doppelsalzen. Diese Gruppe von Doppelsalzen lässt sich kennzeichnen durch die Formel $SbFl_3\,1\,ClR^1$, worin R^1 die einwerthigen Alkalimetalle bezw. das Ammonium bezeichnet. Die Darstellung der Körper erfolgt, indem man zum flüssigen Antimonfluorid die entsprechend nothwendigen Mengen der vorher gelösten Chloralkalien fügt und diese Lösung so weit eindampft, dass nach dem Erkalten Krystalle anschiessen. Den Krystallisationspunkt kann man auch herbeiführen dadurch, dass in Antimonfluoridlauge festes Salz aufgelöst wird. Für die Technik sind von diesen Körpern von Wichtigkeit: 1. Antimonfluoridchlornatrium ($SbFl_3ClNa$) mit einem Antimongehalt gleich dem von 61.5 pCt. Antimonoxyd (Sb_2O_3), welches in Nadeln krystallisirt, aber auch drusenförmig auftritt und in Wasser leicht löslich ist. 2. Antimonfluoridchlorkalium ($SbFl_3ClK$) mit 57.5 pCt. Antimonoxyd; zeigt schönstes Krystallisationsvermögen und bildet namentlich, wenn es in grösseren Mengen verarbeitet wird, prachtvolle Krystalle. Die krystallographische Bestimmung derselben, wie die aller übrigen hier erwähnten neuen Verbindungen, ist noch nicht mit aller Sicherheit erfolgt. Dieses Salz löst sich bei 24° C. zu 51 Thln. in 100 Thle. Wasser, bei Siedetemperatur nimmt Wasser das Dreifache seines Quantums davon auf. 3. Antimonfluoridchlorammonium ($SbFl_3ClNH_4$) mit 62.8 pCt. Antimonoxyd. Dieses Salz setzt sehr gut ausgebildete Krystalle an, die wahrscheinlich denen des $SbFl_3ClK$ isomorph sind, und ist in Wasser ebenfalls leicht löslich. — Die sämmtlichen Salze dieser Gruppe besitzen weder Krystallwasser noch sind sie hygroskopisch —, sind daher, wie auch erwiesen, luftbeständig.

E. de Haën in List vor Hannover. Verfahren zur Darstellung der Doppelverbindungen des Antimonfluorids mit Alkalisulfaten. (D. P. 45224 vom 23. Juli 1887; Zusatz zum Patent 45222 vom 25. Juni 1887, Kl. 12, siehe vorstehend.) Das Antimonfluorid geht mit den Sulfaten der Alkalien ebenfalls Verbindungen ein, die gleich der im Haupt-Patent charakterisirten Gruppe von Doppelsalzen bisher unbekannt gewesen sind. Die Gruppe, um

welche es sich in diesem Zusatz-Patent handelt, wird gekennzeichnet durch die Formel $SbFl_3\,1SO_4R'_2$, worin R' wiederum die einwerthigen Alkalimetalle bezw. das Ammonium darstellt. Die Gewinnung dieser neuen Doppelsalze erfolgt entsprechend der Beschreibung im Haupt-Patent durch Zusatz der gelösten Sulfate zum flüssigen Antimonfluorid und Eindampfen bis zum Krystallisationspunkt. Die für die Technik wichtigen Salze aus dieser Gruppe sind: 1. antimonfluoridschwefelsaures Natron ($SbFl_3SO_4Na_2$) mit 45.5 pCt. Antimonoxyd, in kleinen Prismen krystallisirend; 2. antimonfluoridschwefelsaures Kali ($SbFl_3SO_4K_2$) mit 41.3 pCt. Antimonoxyd, krystallisirt drusenförmig; 3. antimonfluoridschwefelsaures Ammonium ($SbFl_3SO_4[NH_4]_2$) mit 46.94 pCt. Antimonoxyd. Dies Salz krystallisirt sehr leicht in Formen des hexagonalen Systems und gestattet, selbst durch Krystallisiren aus nicht ganz reinen Mutterlaugen eine vollkommen chemisch reine Verbindung abzuscheiden. In Wasser ist dies Salz aus der ganzen Gruppe am leichtesten löslich, indem bei 24° C. 1 Thl. Wasser 1.4 Thle. Salz, bei Siedetemperatar 1 Thl. Wasser sogar 15 Thle. Salz auflöst. Das antimonfluoridschwefelsaure Ammonium dürfte hauptsächlich bestimmt sein, in der Färberei den Brechweinstein zu ersetzen, weil es als luftbeständiges, nicht hygroskopisches Salz ohne Krystallwasser leicht transportabel und für die Technik speciell durch seine Billigkeit besonders geeignet ist, noch mehr als wie die übrigen der hier genannten Salze.

Metalle. H. Eckardt in Dortmund. Chromeisenmangan-Darstellung und Verwendung. (D. P. 44896 vom 31. Januar 1888, Kl. 18.) Chromerze werden mit den Schlacken des sauren Bessemer-Processes unter eventuellem Zuschlag von Manganerzen in feinst gemahlenem Zustande gemischt und, mit wasserfreiem Theer versetzt, zu Briquettes gepresst, welche im Hoch- oder Flammofen dem Reductionsprocesse unterworfen werden. Die auf diese Weise gewonnenen Chromeisenmangan-Legirungen werden bei der Darstellung von Flusseisen verwendet.

L. Eisenhuth in Freihung, Oberpfalz, Bayern. Vorrichtung zum Ablagern des Flugstaubes in den Rauchkanälen und Kammern von Hüttenwerken. (D. P. 44925 vom 8. Februar 1888, Kl. 40.) Im Innern der Rauchkanäle oder Rauchkammern von Hüttenwerken sind in senkrechter oder nahezu senkrechter Stellung cylindrische oder prismatische Hohlkörper aus Metallblech oder dergl. angebracht, welche durch ihre Aussenfläche die Fortbewegung der Flugstaubtheilchen brechen, infolge ihres Hohlraumes andere Theilchen gegen den äusseren Strom abschliessen und durch beide Wirkungen ein Niederschlagen des Flugstaubes herbeiführen.

W. Jukes, W. H. Glover und F. Bosshardt in Manchester. Eisenfeinofen. (D. P. 44730 vom 24. Januar 1888.) Um die geschmolzene Eisenmasse von Kohlenstoff und Unreinigkeiten zu befreien, sind eine Anzahl Cupolöfen mit einem gemeinschaftlichem Sammler in Verbindung gebracht, auf dessen durchbrochenen Steg die geschmolzene Eisenmasse aus den Cupolöfen fliesst, wo sie mit einem durch seitlich angebrachte Löcher eintretenden Luftstrom in Berührung kommt. Von Kohlenstoff und Unreinigkeiten befreit, fällt sie in den untern Theil des Sammlers.

L. Grabau in Hannover. Verfahren und Apparat zur Schmelzung oder auch Reduction mittels elektrischen Lichtbogens, gewünschten Falls unter Gewinnung von Legirungen. (D. P. 44511 vom 23. November 1886, Kl. 40.) Die Schmelzung erfolgt nicht direct durch den Lichtbogen selbst, sondern continuirlich innerhalb eines flüssigen Metallpoles unter der Oberfläche und durch die Hitze desselben. Das zu schmelzende Material wird nicht von oben in den Schmelzofen gebracht, sondern entweder durch den Boden oder durch die Seitenwandung des Schmelztiegels hindurch innerhalb des den untern Theil des Tiegels ausfüllenden flüssigen Poles zugeführt und bleibt beständig unter der Oberfläche desselben. Der Schmelztiegel aus feuerfestem Material, dessen durchlochter Deckel die negative Kohlenelektrode trägt, ist vortheilhaft in einen mit schlechten Wärmeleitern gefüllten Behälter eingesetzt. Das zuschmelzende Material wird in pulverförmigem Zustande mittelst einer Pressvorrichtung durch den Boden des Tiegels unterhalb des flüssigen Poles eingeführt. Das Schmelzgut fliesst durch ein am untern Theile des Schmelztiegels angesetztes Rohr ab und die hier beständig mit abfliessende Polmasse wird durch ein zweites, etwas tiefer angesetztes Rohr in Form eines zugleich als Leitungsdraht dienenden Metallstabes, welcher durch eine Zufuhrvorrichtung in die flüssige Polmasse vorgeschoben wird, ergänzt. Doch kann dieser Metallstab mit dem zu schmelzenden Material zusammen inmitten desselben durch den Boden des Tiegels eingeführt werden. Der sich beständig ergänzende Metallpol ist jedoch nur dann erforderlich, wenn es sich um Schmelzung von Materialien handelt, welche auch im flüssigen Zustande die Elektrizität nicht leiten. Bei solchen, welche im festen Zustande nicht leiten, aber zu einem Metall reducirt werden, welche im geschmolzenen Zustande gut leiten, z. B. Thonerde bezw. Aluminium, ist eine weitere Zufuhr von Polmasse überflüssig, sobald erst ein Theil des Schmelzgutes flüssig ist. An Stelle des leitenden Metallstabes kann ein Kohlenstab zur Einleitung der Schmelzung benutzt werden, namentlich wenn dem an sich nicht leitenden Schmelzmaterial eine entsprechende Menge Metall beigemischt wurde, welches zunächst den flüssigen Pol schafft.

Ch. H. Th. Havemann in Paris. Neuerung bei der Gewinnung von Blei und Silber. (D. P. 44868 vom 28. September 1887, Kl. 40.) Bei der Gewinnung von Blei und Silber aus ihren Schwefelverbindungen durch Schmelzen mit Aetznatron oder Natriumcarbonat, wird, um das Natron wieder zu gewinnen, vor der Schmelzung Schwefeleisen zugesetzt, welches sich mit dem gebildeten Schwefelnatrium verbindet und den Hauptbestandtheil der Schlacke ausmacht. Die mit Kohlensäure und Wasser behandelte Schlacke, giebt das Natriumcarbonat zurück, das eventuell noch caustisirt werden kann.

J. C. Newbery und Cl. Th. J. Vautin in London. Einrichtung bei der unter No. 43232 geschützten Neuerung im Verfahren der Goldgewinnung mittels Chlors. (D. P. 44913 vom 7. Januar 1888, Kl. 40). Bei dem im Patent 43232 [1]) beschriebenen Verfahren der Goldgewinnung mittels Chlors wird ein rotirender Extractionskessel benutzt, in welchem unter Beihülfe von gepresster Luft die Herstellung der Goldlösung erfolgt. Zur Abscheidung derselben von den festen Stoffen dient ein Filterbottich, dessen Filterbett durch schräg gestellte Leisten vor Verschiebung beim Umwenden des Bottichs gesichert ist.

A. Parkes in Dulwich, Surrey, England. Zwischenproduct aus geschwefelten Gold- und Silbererzen. (D. P. 45013 vom 15. September 1887, Kl. 40.) Um schwer aufschliessbare, Gold und Silber führende geschwefelte Erze auf ihren Edelmetallgehalt zu Gute zu machen, wird nach erfolgter gröblicher Zerkleinerung das Erz unter Zusatz von kaustischen Erden und Alkalien und Kohle in einem Flammofen niedergeschmolzen. Das resultirende Zwischenproduct wird dann nach bekannten Methoden mit Blei etc. weiter behandelt.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler in Frankfurt a/M. Verfahren zur Gewinnung von Kobalt und Nickel aus Abfalllaugen. (D. P. 45193 vom 3. Mai 1888, Kl. 40.) Die betreffenden Laugen werden mit Zink und einer grösseren Menge von Cementkupfer behandelt, wobei sich Nickel und Kobalt auf dem Cementkupfer als grauer Ueberzug niederschlagen. Beim Behandeln des letzteren mit sauren Kupfervitriollaugen lösen sich dieselben durch Austausch mit Kupfer auf, so dass das Cementkupfer wieder blank wird und vom neuen benutzt werden kann; doch lassen sich nur Chloridlaugen nach diesem Verfahren verarbeiten, weshalb etwaige Sulfate zuvörderst mit Chlorkalium oder Kochsalz umgesetzt werden müssen.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 490.

P. Mellmann in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Phosphorkupfer oder Phosphorzinn. (D. P. 45175 vom 9. Februar 1888, Kl. 40.) Phosphate wie Apatit, Phosphorit, Knochen, Thomasschlacken werden mit der zur Bildung von Mono- bis Bisilicaten nöthigen Menge Sand, dem entsprechenden Metall oder Metalloxyd und Kohle gemischt auf genügend hohe Temperatur erhitzt. Hierbei werden die betreffenden Metalloxyde bedeutend früher reducirt, als die Zersetzung der phosphorsauren Salze beginnt. Das reducirte Metall bildet viele kleine, durch die ganze Masse vertheilte Kügelchen. Tritt nun bei steigender Temperatur die Zersetzung der Phosphate in die entsprechenden Silicate und freien Phosphor ein, so wird letzterer von dem fein vertheilten Metallpartikelchen sofort absorbirt. Bei schliesslich eintretendem Dünnfluss der Silicate vereinigen sich die Metallpartikelchen und liefern einen Phosphorkupfer- oder Phosphorzinnregulus.

O. Hofmann und P. Linke in Plagwitz-Leipzig. Metall-Composition zur Herstellung von Formerwerkzeugen. (D. P. 45021 vom 6. April 1888, Kl. 40.) 100 Theile 10proc. Aluminiumbronze, 2 Theile Zink, 0.5 Theile Mangan, 1.5 Theile Blei, 2 Theile Zinn und 0.25 Theile Phosphor werden bei 800° C. zusammen- und mehrere Male umgeschmolzen.

Ch. A. Burghardt in Manchester, Lancaster, England. Elektrolytische Gewinnung von Aluminium. (D. P. 45020 vom 6. April 1888, Kl. 40.) In eine Alkalialuminatlösung wird gasförmige Cyanwasserstoffsäure behufs Bildung einer Aluminiumcyanidlösung eingeleitet, welche zur elektrolytischen Abscheidung des Aluminiums dienen soll.

L. Grabau in Hannover. Gekühlte Polzelle. (D. P. 45012 vom 14. Juli 1887, Kl. 40.) Um bei der Elektrolyse aus feurigem Fluss an den metallenen Polzellen eine unangreifbare Rinde aus der geschmolzenen Substanz zu bilden, erhalten diese Polzellen Doppelwände, durch deren Zwischenräume nach dem Eintritt des Schmelzens Kühlmedien geleitet werden.

Ch. Baurain-Vautherin in Villereversure, Frankreich. Schmelztiegel aus Asbest und Thon. (D. P. 45278 vom 4. April 1888, Kl. 40.) 75 pCt. Asbest werden mit 25 pCt. feuerfestem plastischen Thon so gebunden oder vereinigt, dass sich die Masse in beliebige Formen bringen lässt.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler in Frankfurt a/M. Verfahren zum Feinmachen von Blicksilber durch Einrühren von schwefelsaurem Silberoxyd behufs Entfernung des Bleies und Wismuths. (D. P. 45194 vom 3. Mai 1888, Kl. 40.) Blicksilber wird im Graphittiegel ein-

geschmolzen und in die Oberfläche des Metallbades allmählich schwefelsaures Silberoxyd eingerührt. Blei und Wismuth tauschen sich dann gegen Silber im Sulfat aus und gehen in die obenauf schwimmende Schlacke.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler in Frankfurt a/M. Verfahren zur Entfernung von Zink aus Blei-Zink-Legirungen und Bleizinksilberlegirungen. (D. P. 45195 vom 3. Mai 1888, Kl. 40.) Um das Zink aus den genannten Legirungen auszutreiben, wird durch dieselben im rothglühenden Zustande Wasserstoff oder Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoffe oder Stickstoff oder Gemische dieser Gase oder Kohlensäure, Kohlenoxyd und Stickstoff hindurchgedrückt, bis die Legirungen zinkfrei sind. Die Temperatur kann hierbei so niedrig sein, dass die Operation in Gefässen aus Eisen ausgeführt werden kann. Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe treiben das Zink in metallischem Zustande aus, so dass es als graues Pulver erhalten wird, während die Kohlensäure es als Zinkoxyd austreibt.

A. Schaag in Berlin und die Eisenwerke Gaggenau in Gaggenau. Herstellung eines magnesiumhaltigen elektrolytischen Zinküberzuges auf Eisen und Stahl. (D. P. 45220 vom 13. Mai 1887, Kl. 48.) Zur Erzeugung des genannten Ueberzuges dient ein elektrolytisches Bad von Zink- und Magnesiumsulfat und Quecksilberchlorid oder von Zinkammonium-Magnesiumsulfat in Verbindung mit Citronen- oder Weinsäure.

Wasser. O. M. Jewell in Chicago, V. St. A. Filtrirapparat zur Reinigung von Flüssigkeiten auf elektrolytischem Wege. (D. P. 45112 vom 7. Februar 1888, Kl. 85.) Der Apparat soll im Besonderen zur Herstellung von Trinkwasser aus Seewasser dienen; das letztere wird, imprägnirt mit Kohlensäure, zunächst durch einen elektrolytischen Zersetzungsapparat geleitet, in welchem das Kochsalz zerlegt und das gebildete Natron als Natriumbicarbonat ausgeschieden wird, welches von dem unter dem Zersetzungsapparat angebrachten Sandfilter zurückgehalten werden soll. Das abgeschiedene Chlor wird an passender Stelle aus dem Apparat abgeleitet.

E. Froitzheim in Cöln a./Rh. Vorrichtung zur automatischen Regulirung des Wasser- und Chemikalienzuflusses, sowie des Wasserabflusses an continuirlich wirkenden Apparaten zum Weichmachen von Wasser. (D. P. 44799 vom 3. November 1887, Kl. 12.) Der Apparat besteht aus einem cylinderförmigen Kocher, in welchem das weichzumachende Wasser mit den betreffenden Chemikalien gekocht wird und einer Reihe von

Klärgefässen mit conischen Böden. Bei Entnahme von weichgemachtem und geklärtem Wasser aus den letzteren öffnet ein in letzteren befindlicher und mit Hebelübersetzung versehener Schwimmer den Zuflusshahn an dem Zulaufrohr des harten Wassers; das letztere fällt in eine Kippvorrichtung, füllt dieselbe und bringt dieselbe zum Kippen und zum Ausfliessen nach dem Kocher, dabei gleichzeitig ein Schöpfwerk in Gang setzend, welches die Chemikalienlösung ebenfalls in den Kocher transportirt. Gleichzeitig wird ein Ventil am Boden des Kochers geöffnet, so dass das bereits weichgemachte Wasser in die Klärbassins abfliessen kann. Diese füllen sich, heben dabei den Schwimmer, welcher bei genügender Höhe den Wasserzufluss für hartes Wasser wieder absperrt, Kippvorrichtung und Schöpfwerk ausser Thätigkeit setzt und das Kocherventil für den Abfluss des weichgemachten Wassers nach den Klärbassins schliesst. Mittelst durch ein Siebrohr in den Kocher eingeleiteten Dampfes werden daselbst das harte Wasser und die Chemikalien gemengt und das Weichmachen des Wassers unterstützt.

P. Unruh in Dirschau. Mittel zur Verhütung der Kesselsteinbildung. (D. P. 45108 vom 15. December 1887, Kl. 12.) Durch Zusatz von Kartoffelfruchtwasser, wie solches aus dem Henzedämpfer abläuft, zum Kesselwasser soll sowohl die Bildung von Kesselstein verhindert, als auch bereits gebildeter Kesselstein gelöst werden.

Berlin, den 15. December 1888.

Halogene. Th. Schloesing in Paris. Verfahren zur Darstellung von Chlor aus Chlormagnesium. (D. P. 44508 vom 7. September 1887, Kl. 12.) Das durch Eindampfen und fleissiges Umrühren während des Erstarrens erhaltene körnige Chlormagnesium wird behufs vollständiger Entwässerung in einer Atmosphäre von Chlorwasserstoffgas in der Weise weiter erhitzt, dass entweder das sich bei diesem Erhitzen entwickelnde, aber von Wasser befreite Chlorwasserstoffgas oder ein solches beliebiger Quelle beständig in das Erhitzungsgefäss eingeleitet wird. Auf diese Weise soll ein vollständig wasserfreies Product — ohne weitere Chlorabspaltung in Form von Chlorwasserstoff bei diesem Entwässerungsverfahren — erhalten werden, welches geeignet ist, beim Erhitzen auf dunkle Rothglühhitze im Luftstrom ein Gasgemenge 30 Vol. Chlor auf 100 Vol. Gasgemenge zu liefern.

W. Donald in Pembray, England. Neuerung in der Behandlung von Chlorwasserstoffgas zur Darstellung von Chlor. (D. P. 45104 vom 5. October 1887, Kl. 12.) Das Chlor wird durch Oxydation der Chlorwasserstoffsäure mittelst Salpetersäure dargestellt. Zu dem Ende wird die getrocknete Chlorwasserstoffsäure mit einer Temperatur von höchstens 38° in ein auf 0° gehaltenes Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure geleitet, wobei die letztere zur Absorption des bei Oxydation der Salzsäure gebildeten Wassers dient. Das entstandene Gasgemisch von Chlor und Stickoxyden wird in verdünnte Salpetersäure geleitet, wo letztere unter Bildung von Salpeter- und salpetriger Säure fast vollständig zurückgehalten werden. Die letzten Spuren derselben werden durch Schwefelsäure in einem Scrubber absorbirt, aus welchem das getrocknete Chlorgas zu seiner Verwendung abgeführt wird. — Um die Oxydation der in der Salpetersäure gelösten Stickoxyde zu Ende zu führen, wird nach einiger Zeit die damit gesättigte Salpetersäure unter Einleiten von Luft erhitzt, wobei in einem Rückflusskühler mit Wassereinspritzung entweichende Salpetersäuredämpfe condensirt werden und dabei gleichzeitig entwichenes Stickoxyd oxydiren. Nicht oxydirtes Stickoxyd wird aus dem Kühler in ein zweites gekühltes Gefäss mit Salpetersäure und weiter in ein drittes Gefäss mit Schwefelsäure behufs vollständiger Absorption geleitet. Die mit Stickoxyd beladene Schwefelsäure wird zu geeigneter Zeit durch Einblasen von Luft oxydirt und das entstandene Schwefelsäure-Salpetersäuregemisch bei genügender Concentration von Neuem zur Oxydation von Chlorwasserstoffsäure, wie oben beschrieben, verwendet.

Alkalien. L. A. Staub in Northwich, Grafschaft Chester, England. Verfahren der Zerlegung von Natriumbicarbonat in Monocarbonat und Kohlensäure mittelst Ammoniak. (D. P. 45107 vom 25. November 1887, Kl. 75.) Die Zerlegung des Natriumbicarbonats wird continuirlich durch dieselbe Menge Ammoniak in der Weise bewirkt, dass man die Bicarbonatlauge, d. i. eine innige Mischung von Bicarbonat mit Wasser oder Entlaugen durch eine Destillationssäule bekannter Art von oben nach unten dem Ammoniak entgegen sinken lässt und unten in die Säule Dampf einleitet oder in anderer Weise eine Erwärmung auf etwa 120° hervorruft, so dass sich in der Säule übereinander drei verschieden heisse Zonen bilden. In der oberen Zone wird das Bicarbonat durch das Ammoniak in Monocarbonat und Kohlensäure zerlegt unter Bildung von Ammoniumcarbonat, welches in Lösung bleibt, um in der mittleren Zone in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt zu werden. Die erstere strömt nach dem oberen Theile der Säule ab, während letzteres in Lösung bleibt und daraus erst in der untersten (heissesten) Zone abgetrieben

wird, um aufwärts steigend denselben Kreislauf zu wiederholen. Hierbei wird in der obersten Zone die Temperatur durch directe Kühlung oder Einführung kälterer Lauge so geregelt, dass völlige Absorption des Ammoniaks stattfindet, ohne eine Wiederabsorption der freien Kohlensäure zu bewirken. Auf diese Weise wird eine sehr reine Kohlensäure, welche oben aus der Colonne entweicht und in einem Condensator von mitgerissenem Ammoniak befreit wird, gewonnen, während unten aus der Colonne eine meist durch Spuren organischer Verbindungen verunreinigte, concentrirte Sodalauge abfliesst, welche von jenen durch Oxydation mittelst Natriumhypochlorits befreit wird. Dieselbe wird auf Krystall- oder kaustische Soda verarbeitet.

Ammoniak. Th. B. Fogarty in Brooklyn, V. St. A. Neuerung an einem Apparat zur Herstellung von Ammoniak aus Luft, Dampf, Kohle und einem Alkali. (D. P. 44653 vom 11. October 1887, Kl. 75.) Der Apparat besteht aus einer in einem Schachtofen von aussen beheizten stehenden Retorte, in welche von oben ein Gemenge von pulverisirter Kohle und Alkali gleichzeitig mit überhitzten, stickstoffhaltigen Generatorgasen und überhitztem Wasserdampf eingeführt wird. In der Retorte befindet sich ein System übereinander angeordneter Teller, über welche das feste Reactionsmaterial in Gegenwart der genannten heissen Gase herabrutscht. Unten gelangen dieselben in einen Waschapparat, aus dem die ammoniakhaltigen Gase nach einem Condensator entweichen, während die ebenfalls in den Waschapparat aus der Retorte herabgerutschten festen Rückstände mittelst einer Schnecke herausgeschafft werden.

Düngerbereitung. H. Classen in Ansbach. Apparat nebst Desodorisirungsventil zur geruchlosen Verarbeitung von Faecalien. (D. P. 44510 vom 15. November 1887, Kl. 16.) Der Apparat besteht aus einem luftdicht verschlossenen Mischgefäss, welchem luftdicht die Faecalien und das Verdickungsmaterial z. B. Torfmull zugeführt werden. Eine unter Mischapparat angeordnete Knet- und Pressvorrichtung presst das Gemisch in Form eines endlosen Stranges aus, worauf dasselbe schichtenweise mit Thomasmehl, Kainit, Stalldünger, Strassenabraum, Schlachthausabfällen und dergl. compostirt wird. Damit bei der Ueberführung der Faecalien nach dem Mischapparat der Luftzutritt in das pneumatische Abfuhrgefäss ungehindert unter Ausschluss der Ausdünstungen stattfinden kann, ist auf dem höchsten Punkte dieses Gefässes eine zur Absorbirung der Ausdünstungen mit Torfmull beschicktes Desodorisirungsventil angebracht.

Nahrungsmittel. F. Lehner in Augsburg. Verfahren zur Darstellung von Chymosin und Pepsin. (D. P. 45210 vom 22. April 1888, Kl. 53.) Labmagen werden nach der bekannten

Methode von Soxhlet mit schwacher Kochsalzlösung extrahirt; das Extract wird abgeseiht und der Kochsalzgehalt desselben auf 10 pCt. gebracht. Durch Sättigung des Extractes mit Kohlensäure bei fünf Atmosphären Druck werden alle Schleimstoffe ausgefällt, aber kein Chymosin und Pepsin. Darauf wird der Kochsalzgehalt des Filtrats auf 20 pCt. gebracht und angesäuert, wodurch das Chymosin gefällt wird. Aus dem vom Schleim und Chymosin befreiten Filtrat wird das Pepsin nach einer bekannten Methode isolirt.

Ed. Scherff in Wend. Buchholz. Vacuumapparat zum Eindampfen von Milch u. dergl. (D. P. 45225 vom 19. October 1887, Kl. 53.) Der Kochapparat besteht aus einem ringförmigen geschlossenen Behälter, welcher in kochendem Wasser steht und in welchem die Milch zum Kochen gebracht wird; der überschäumende Theil sowie der Dampf gelangen in eine Vacuumvorlage, in welcher die schaumige Milch über ein Tellersystem herabfliesst und von dort wieder in den Kocher zurückgeführt wird, während der Dampf nach einem Röhrencondensator gelangt.

A. R. Roosen in Hamburg. Verfahen der Conservirung mittelst Bor-Eis. (D. P. 45496 vom 6. Mai 1888, Kl. 53.) Das Bor-Eis wird hergestellt durch Auflösen von Borsäure oder borsauren Salzen in Wasser und nachheriges Gefrierenlassen desselben. Die zu conservirenden Nahrungsmittel werden mit diesem Eis bedeckt, wodurch erreicht wird, dass sich auf denselben ein Antisepticum befindet, selbst nachdem das Eis ganz geschmolzen ist.

Gährungsgewerbe. M. L. Godefroy in Paris. Verfahren zur Reinigung von Spiritus mittelst eines Gemisches von Zinkstaub und Chlorkalk. (D. P. 45493 vom 25. März 1888, Kl. 6.) Das Verfahren besteht in der gleichzeitigen oder aufeinander folgenden Behandlung von angesäuertem Spiritus mit verkupfertem Zink oder Zinkstaub und mit Chlorkalk.

Fette und Oele. J. G. Fayollet in Paris. Neuerung in dem durch Patent Nr. 39946 geschützten Verfahren zur Umwandlung schwerer Petroleum- und Harzöle in ein zum Einfetten von Wolle geeignetes Product. (D. P. 45011 vom 12. Juni 1887; Zusatz zum Patent 39946 [1]) vom 28. August 1886, Kl. 23.) An Stelle der Behandlung des Gemisches von Oelsäure und Mineralöl mit gasförmigem Chlor tritt eine solche mit chlorsaurem Kalium oder Chlorkalk und zu deren Zersetzung genügender Menge Mineralsäure. Hierbei sollen Ricinolsäurechlorid, Stearolsäurechlorid,

[1]) Diese Berichte XX, 3, 610.

Dichlorceton, Ricinstearolsäurechlorid, Ricinolsäure und Hexapropylen entstehen. Das derart behandelte Gemisch wird mit Wasser gewaschen und darauf durch Seesalz oder Chlorcalcium wieder entwässert.

E. Kunath in Danzig. Verfahren zur Reinigung des in Gaszählern oder anderen Gasapparaten durch Schwefelverbindungen verunreinigten Glycerins. (D. P. 44900 vom 14. März 1888, Kl. 23.) Das unreine Glycerin wird mit fein vertheiltem Eisen etwa 3 Stunden gekocht, wobei die gebildeten Schwefelverbindungen durch das Eisen zersetzt werden und die flüchtigen Producte entweichen. Nach dem Kochen wird das Schwefeleisen durch Filtration entfernt.

Glas. O. Lippert in Bunzlau, Schlesien. Glasschmelzwanne mit Galle-Absonderungsräumen. (D. P. 45063 vom 13. Mai 1888, Kl. 32.) In den Schmelzraum sind Galleabsonderungsräume eingebaut, welche die geschmolzene Glasmasse passiren muss; da die Flamme auf diese Räume nicht direct einwirkt, so findet hier ein Sinken der Temperatur der Glasmasse statt, in Folge dessen die Galle im Glase in die Höhe steigt, sich absondert und leicht entfernt werden kann. Nach stattgehabter Reinigung von Galle fliesst die Glasmasse in den sogenannten Blankschmelzraum und dann in den Verarbeitungsraum, aus dem sie zur Verarbeitung entnommen wird.

Thonwaaren. O. Gutherz in Alt-Rochlau bei Karlsbad in Böhmen. Tunnelmuffel zum Einbrennen von Farben und Gold auf Porzellan-, Thon- und Glaswaaren. (D. P. 44990 vom 17. September 1887, Kl. 80). Die Muffel besteht aus einem tunnelartigen Gewölbe, dessen verschiedene Theile von der Feuerung verschieden stark beheizt werden und welches durch von aussen zu handhabende Fallthüren in verschiedene Abtheilungen getheilt wird. Durch Aufziehen der Fallthüren können die einzelnen Abtheilungen in Verbindung gebracht, das Brenngut, ohne es aus dem Ofen herausnehmen zu müssen, leicht von einer in die andere Abtheilung geschafft und so den verschiedenen Brennstadien vom Anwärmen bis zum Abkühlen ausgesetzt werden.

J. P. v. d. Sandt in Lauenburg a/Elbe. Selbstthätig sich treibende Vorrichtung zum Trocknen frischer Ziegelsteine und zum Darren nasser Materialien. (D. P. 45395 vom 18. Januar 1888, Kl. 82.) Die Vorrichtung besteht aus einem einen Ringkanal durchkreisenden Trockenelevator, dessen Beladung oberhalb der Entladungsstelle vorgenommen wird, wodurch auf der niedergehenden Seite ein durch Bremse und Festhalter gehemmtes und

regulirbares Uebergewicht verbleibt, welches den Umtrieb bewirkt. Die Trockenluft wird wegen der im Ringkanal angebrachten federnden Bleche in Schlangenwindungen — dem Kastenlauf entgegen — durch den Apparat gesaugt.

Gespinnstfaser. J. Fitton, J. Fitton jun. und E. Fitton in Dewsbury, Yorkshire, England. Carbonisirapparat. (D. P. 44752 vom 8. Februar 1888, Kl. 23.) Der Apparat besteht aus einer Kammer, in welcher über einander mehrere Transportböden angeordnet sind, welche die zu carbonisirende Wolle tragen und durch die Kammer hindurch bewegen. Salzsäuredampf und heisse Luft treten durch eine gemeinschaftliche Oeffnung in die Carbonisirkammer ein.

Papier. A. Siebel, in Firma A. Siebel in Düsseldorf. Verfahren zur Herstellung von Metall-Dach- und Wandpappe. (D. P. 45509 vom 19. April 1888; Zusatz zum Patent 43349[1]) vom 20. September 1887, Kl. 55.) Um die nach dem Verfahren des Hauptpatents hergestellte Pappe für Isolirzwecke tauglicher als bisher zu machen, wird die Zwischenlage aus massivem Blech hergestellt. Am zweckmässigsten eignet sich dazu Blei, das als Isolirmittel bekannt ist. Je nach der Verwendung kann dann der äussere Metallüberzug wegfallen.

C. Stammer in Braunschweig. Verfahren zur Verhinderung des Ausscheidens von Calciummonosulfit beim Sulfitverfahren. (D. P. 45552 vom 7. Januar 1888, Kl. 55.) Behufs Bildung von in Wasser löslichen Kalkdoppelverbindungen bei der Sulfitcellulosefabrikation setzt man der Lauge, bestehend aus Calciumbisulfit und freier schwefliger Säure, vor oder während des Kochens Chlornatrium oder eine andere geeignete Halogenverbindung zu. Dadurch wird die Ablagerung von schwer- oder unlöslichen Kalkverbindungen auf der Holzfaser verhindert, welche in Folge dessen ein besseres Aussehen erhält.

Gummi, Celluloïd. Schneck, Kohnberger & Mandl in Wien. Verfahren, Kautschuk-Spielbälle aufzublasen und dauernd in gespanntem Zustande zu erhalten. (D. P. 45381 vom 11. Januar 1888, Kl. 39.) In die Spielbälle, welche wie üblich, aus 4 Kugelzweiecken roh geformt werden, wird vor dem Vulcanisiren ein Gemisch äquivalenter Mengen von salpetrigsaurem Natron oder Kali und Chlorammonium eingebracht, welche sich durch die beim Vulcanisiren eintretende Temperaturerhöhung unter Entwicklung von Stickstoff zersetzen. Dieses Gas treibt die Wandungen der Bälle an

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 462.

die heissen Wandungen der Vulcanisirform und erhält sie auch nach dem Abkühlen und Herausnehmen gespannt, während bisher, bei der Benutzung von Wasser, Alkohol, Aether oder festem kohlensaurem Ammoniak, welche Stoffe sich nach dem Erkalten wieder condensiren, die Bälle schlaff aus der Form austraten und deshalb noch besonders mit comprimirter Luft aufgeblasen werden mussten.

Ch. Stocker in Paris. Verfahren zur Herstellung von schwer verbrennlichem Celluloïd. (D. P. 45024 vom 30. November 1887, Kl. 39.) Die leichte Entzündbarkeit des Celluloïds soll durch Zusatz von Zinnchlorür zur Celluloïdmasse gemindert werden; es sollen auf 100 Thle. nitrirte Baumwolle und 40 Thlen. Kampher, 70 Thle. Zinnchlorür mit 100 Thlen. Alkohol unter auf 60° erhitzten Walzen verknetet werden, bis die Masse vollständig homogen ist.

H. de Chardonnet in Besançon. Verfahren zur theilweisen Denitrirung und zur Färbung von Pyroxylin. (D. P. 46125 vom 4. März 1888, Kl. 12.) Das Pyroxylin wird in einem Bade von Salpetersäure, welche mit Wasser auf 1.32 Dichtigkeit verdünnt ist, auf einer Temperatur von 32—35° C. erhalten. Es verliert dadurch nach und nach seine Salpetersäure und fällt nach Verlauf von einigen Stunden in seiner Zusammensetzung unter die Tetranitrocellulose (Mr. Vieille) herab, d. h. enthält mehr als ungefähr 6—6½ pCt. Stickstoff. Man erkennt, dass man zu dem gewünschten Punkt gelangt ist, indem man Proben analysirt, sei es durch die Schloesing'sche Methode (Entwickelung von Stickoxyd in Gegenwart von Salzsäure und Eisenchlorür) oder einfacher durch eine Löslichkeitsprobe. (Durch eine Reihe von Analysen ist der Nachweis der Denitrirung nach dem beschriebenen Verfahren erbracht). Die Operation ist ihrem Ende nahe, sobald der Stoff nicht mehr von den gewöhnlichen Auflösungsmitteln des Collodiums, Aetheralkohol, Essigäther, Methylen, Essigsäure, angegriffen wird. Man wäscht den Stoff sodann schnell mit lauwarmem Wasser aus und lässt ihn hierauf in einem Strom lauwarmer Luft trocknen. Das Ende der Operation wird auch durch die beginnende Erweichung, welche das Pyroxylin erleidet, angezeigt. Um das Pyroxylin zu färben, wäscht man dasselbe nach dem Herausnehmen aus der Salpetersäure schnell in lauwarmem Wasser, taucht es dann in das Färbebad ein, wäscht es hierauf mit kaltem Wasser und lässt es schliesslich in einem Bade lauwarmer Luft trocknen. Wenn man dieses Verfahren auf die künstliche Seide anwendet, deren Darstellung den Gegenstand des Patentes 38368 [1]) bildet, so ist es unnöthig, in die Mutterlösung Metallchlorüre und

[1]) Diese Berichte XX, 3, 183.

oxydirbare organische Basen oder Alkaloïde, deren Zweck die Verminderung der Explosionsfähigkeit des gesponnenen Collodiums war, einzutragen.

Rheinische Gummi- und Celluloïdfabrik in Mannheim. Verfahren zum Bedrucken von Celluloïd. (D. P. 45131 vom 6. August 1887, Kl. 39.) Um das Ausfliessen der Farben beim Bedrucken von Celluloïd zu verhüten, werden die Farbstoffe in Essigäther, Essigsäure oder Essigessenz gelöst, welche die Oberfläche des Celluloïds stark angreifen, in Folge dessen die Farbe in dasselbe eindringt und schnell trocknet. Zur Erhöhung dieser Wirkung kann man das Celluloïd mit Terpentinöl oder geschmolzenem Terpentinwachs befeuchten.

Reproduction und Photographie. C. Salcher in Harland (Nieder-Oesterreich). Zinkdruck-Verfahren. (D. P. 44919 vom 27. November 1887, Kl. 15.) Um die Zinkplatten mit einer Schicht zu überziehen, welche die Eigenschaften des lithographischen Steines besitzt und sich vom Zinkdrucker selbst leicht erneuern lässt, werden die Zinkplatten mit stark verdünnter Salpetersäure geätzt, mit breiigem frisch gelöschtem Kalk bestrichen, an der Luft getrocknet, abgebürstet, mit einer concentrirten Alaunlösung bestrichen und schliesslich abgewaschen. Das beim ersten Trocknen des Kalküberzuges gebildete Calciumcarbonat haftet auf der durch die Aetzung rauh gemachten Zinkplatte fest und wird bei der darauf folgenden Behandlung mit Alaun zum Theil in Calciumsulfat unter gleichzeitiger Bildung von Thonerdehydrat und basischen Thonerdesulfaten umgewandelt, welche Stoffe eine feste gut haftende Schicht bilden und wegen des Gehalts an Thonerdehydrat leicht Fett annehmen.

Sprengstoffe. A. Lamensdorf in Hamburg. Verwendung von Ammoniumurat bei der Herstellung von Schiess- und Sprengstoffen. (D. P. 45106 vom 11. November 1887, Kl. 78.) An Stelle der Kohle oder der kohlenstoffhaltigen Bestandtheile oder eines Theiles der Kohle soll Ammoniumurat verwendet werden.

A. Lamensdorf in Hamburg. Verwendung von Harnsäure und deren Verbindungen bei der Herstellung von Schiess- und Sprengstoffen. (D. P. 45719 vom 11. November 1887, Kl. 78; siehe vorstehend.) Der Patentschutz wird auf die Verwendung der Harnsäure und anderer Verbindungen derselben bei der Herstellung von Schiess- und Sprengstoffen ausgedehnt.

Berlin, den 27. December 1888.

Organische Verbindungen (verschiedene). Dr. R. Leuckardt in Göttingen. Verfahren zur Darstellung von Thiophenolen bezw. Thiophenetolen durch Einwirkung von Salzen sogenannter Thiosäuren auf Diazokörper. (D. P. 45120 vom 25. März 1887, Kl. 22.) Durch Einwirkung von Diazokörpern — Diazobenzol, Diazotoluol, Diazoxylol, Diazocumol- bezw. deren Sulfosäuren, diazotirten Amidophenolen, Anisidinen und ebensolchem Dimethyl-*p*-phenylendiamin — auf Salze der Thiokohlensäuren entstehen Aether derselben, welche sich leicht zu Thiophenolen verseifen lassen. Bei den Salzen der Xanthogensäure verläuft die Reaction nach folgenden Gleichungen:

$$1.\quad C_6H_5N_2Cl + CS{<}^{SM}_{OC_2H_5} = CS{<}^{SC_6H_5}_{OC_2H_5} + N_2 + MCl.$$

$$2.\quad CS{<}^{SC_6H_5}_{OC_2H_5} + H_2O = COS + C_2H_5(OH) + C_6H_5(SH).$$

Beim Erhitzen für sich auf ca. 200° zerfallen die genannten Aether in Thiophenetole und COS. Lässt man die Diazokörper auf Salze der Thioschwefelsäure (unterschweflige Säure) einwirken, so erhält man ölige Producte, wahrscheinlich den oben genannten Thiokohlensäureäthern entsprechende Aether der Thioschwefelsäure, welche beim Behandeln mit Schwefelsäure und Zinkstaub in Thiophenole und schwefligsaures Salz zerfallen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Ketoaldehyden durch Einwirkung von Ameisensäureestern auf Ketone der Fettreihe bei Gegenwart von Natriumalkylaten. (D. P. 45367 vom 23. Februar 1888. II. Zusatz zum Patent 40747 vom 20. Februar 1887, Kl. 22.) In gleicher Weise wie Säureester allgemein bei Gegenwart von Natriumalkylaten auf Ketone unter Bildung von Ketoketonen wirken (Anspruch 3 des Haupt-Patentes 40747)[1]), entstehen im speciellen Falle durch gleichzeitige Einwirkung von Ameisensäureestern auf Ketone der Fettreihe bei Gegenwart von Natriumalkylaten Ketoaldehyde. Ein analoger Ketoaldehyd wurde früher bereits in dem ersten Zusatz-Patent 43847[2]) zur Darstellung des Formylacetophenons beschrieben, und zwar wurde letzteres, der Benzoylacetaldehyd, durch

[1]) Diese Berichte XX, 3, 665.
[2]) Diese Berichte XXI, 3, 678.

Einwirkung von Ameisensäureestern auf Acetophenon bei Gegenwart von Natriumalkylaten erhalten (Anspruch 3 des Patentes 43847). An Stelle des Acetophenons können auch die Ketone der Fettreihe zur Anwendung kommen und man gelangt beispielsweise bei Anwendung von Aceton und Ameisensäureäther zum Acetaldehyd $CH_3 . CO . CH_2 . CHO$ nach folgender Gleichung:

$$CH_3 . CO . CH_3 + HCOOR = ROH + CH_3 . CO . CH_2 . CHO.$$

Man verfährt hierbei wie folgt: Alkoholfreies, bei 200° getrocknetes Natriumäthylat (1 Molekül) wird mit einem indifferenten Lösungsmittel (Ligroïn, Aether etc.) übergossen und der mit Eis gekühlten Mischung ein Gemisch von Aceton und Ameisensäuremethyläther zugesetzt (je 1 Molekül). Das Ganze erstarrt fast sofort zu einer weissen, im wesentlichen aus dem Natriumsalz des Acetaldehyds bestehenden Masse, die abgesaugt, mit Ligroïn oder Aether gewaschen und auf porösen Platten im Vacuum getrocknet wird. Der freie Ketoaldehyd ist aus diesem Salz nicht isolirbar, da er sich schon bei längerem Stehen der mit Essigsäure versetzten Lösung des Natriumsalzes in Triacetylbenzol, Schmelzpunkt 161°, verwandelt.

Farbstoffe. Ewer & Pick in Berlin. Verfahren zur Darstellung einer neuen Naphtalindisulfosäure, sowie zur Ueberführung derselben in Dioxynaphtalin. (D.P. 45229 vom 23. Oct. 1887, Kl. 22.) Wird die bekannte β-Naphtalinsulfosäure einem weiteren Sulfurirungsprocess bei Temperaturen unter 150° unterworfen, so entsteht eine Naphtalindisulfosäure, welche mit keiner der bisher beschriebenen Säuren identisch ist. Aus dieser Naphtalindisulfosäure gewinnt man durch Digeriren derselben mit Alkali bei entsprechenden Temperaturen ein neues Dioxynaphtalin. Das Wesentliche vorliegender Erfindung besteht darin, dass man auf eine β-Sulfosäure des Naphtalins, welche bekanntlich bei höherer Temperatur gebildet wird, ein Sulfurirungsmittel bei niedriger Temperatur einwirken lässt, um die zweite Substitution in der α-Stellung zu bewirken. Zur Darstellung des entsprechenden Dioxynaphtalins verschmilzt man 1 Theil der neuen Naphtalindisulfosäure bezw. eines Salzes derselben in offenen Gefässen oder unter Wasserzusatz und unter Druck in Autoclaven mit 4 bis 5 Theilen Alkali bei Temperaturen von 220—350°. Beim Eintragen der Schmelze in Säure scheidet sich bei grosser Concentration das neue Dioxynaphtalin in weissen Nadeln ab. Der Rest kann durch Ausschütteln mit Aether, Benzol u. s. w. gewonnen werden. Das neue α-β-Dioxynaphtalin krystallisirt aus Benzol in gezackten Blättchen, welche bei 135.5° schmelzen; es sublimirt in derselben Krystallform und soll zur Darstellung von Farbstoffen verwendet werden.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung einer neuen α-Naphtoldisulfosäure. (D. P. 45776 vom 16. März 1888, Kl. 22.) Wird die aus Naphtalin und Schwefelsäuremonochlorhydrin oder rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur dargestellte rohe Naphtalindisulfosäure nitrirt, so entstehen zwei isomere Nitronaphtalindisulfosäuren. Durch Reduction des Gemisches derselben bildet sich ein Gemenge von zwei isomeren Amidonaphtalindisulfosäuren, welches sich durch Ueberführung der letzteren in die Natronsalze und Krystallisation dieser Salze aus Wasser trennen lässt. Die das schwerer lösliche, auskrystallisirende Salz bildende Säure ist identisch mit der nach Patent 40571 [1]) herstellbaren Naphtylamindisulfosäure, welche in der Patentschrift 43125 [2]) als α-Amidonaphtalin-δ-disulfosäure bezeichnet worden ist. Diejenige Säure, deren neutrales Natronsalz in Lösung bleibt, ist eine neue Amidonaphtalindisulfosäure. Während nun die in der Patentschrift 40571 beschriebene Säure bei Ersatz der Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe die sogenannte Schöllkopf'sche Naphtoldisulfosäure liefert, geht die neue Amidonaphtalindisulfosäure bei derselben Reaction in eine neue Naphtoldisulfosäure über. Das Natronsalz derselben krystallisirt in langen farblosen Prismen zum Unterschiede von der Schöllkopf'schen α-Naphtoldisulfosäure, deren Natronsalz in Blättern krystallisirt. Das letztere enthält 1 Molekül Krystallwasser, während das entsprechende Salz der neuen Säure mit 6 Molekülen Wasser krystallisirt. Charakteristisch ist auch das Verhalten der neuen α-Naphtoldisulfosäure gegen Salpetersäure. Während nämlich die Schöllkopf'sche Naphtoldisulfosäure hierdurch beim Erwärmen in das schwer lösliche, sich abscheidende Brillantgelb glatt übergeht, wird aus der neuen Säure durch Salpetersäure keine Abscheidung erhalten, sondern die Säure wird mit Leichtigkeit in Oxydationsproducte umgewandelt. Die neue Säure unterscheidet sich aber auch bezüglich ihres Verhaltens gegen Salpetersäure von der dritten bis jetzt bekannten α-Naphtoldisulfosäure, deren Darstellung in der Patentschrift 32291 [3]) angegeben ist. Letztere, welche wahrscheinlich ein Gemenge von zwei isomeren Verbindungen ist, liefert nämlich mit Salpetersäure ein Gemenge von Dinitronaphtol und Dinitronaphtolsulfosäure der Patenschrift 10785 [4]). Ferner unterscheidet die neue α-Naphtoldisulfosäure sich von den isomeren Säuren der Patentschriften 32291 und 40571 sehr erheblich dadurch, dass sie mit Diazobenzol und Diazonaphtalin Farbstoffe liefert, deren Reactionen von denen der

[1]) Diese Berichte XX, 3, 667.
[2]) Diese Berichte XXI, 3, 324.
[3]) Diese Berichte XVIII, 3, 675.
[4]) Diese Berichte XIII, 2, 1894.

isomeren Farbstoffe abweichend sind. Dieses Verhalten geht aus folgender Tabelle hervor:

Mit	Lösung des Farbstoffes der Säure aus α-Naphtol	Lösung des Farbstoffes der Säure der Patentschrift No. 40571.	Lösung des Farbstoffes der neuen Säure.
Diazobenzol	alkalisch: orange, mit Essigsäure: roth.	alkalisch: roth, mit Essigsäure: gelber.	alkalisch: orange, mit Essigsäure: keine Veränderung.
Diazonaphtalin	alkalisch: roth, mit Essigsäure: braun.	alkalisch: blauroth, mit Essigsäure: blauroth.	alkalisch: blauroth, mit Essigsäure: blauroth.

Die neue Naphtoldisulfosäure ist ferner dadurch charakterisirt, dass sie mit Tetrazoverbindungen des Diphenyls, Ditolyls, Stilbens u. s. w. Farbstoffe liefert, welche direct Baumwolle im Seifenbade färben.

K. Oehler, Anilinfarbenfabrik in Offenbach a. M. Neuerungen in den Verfahren zur Darstellung gelber basischer Farbstoffe der Phenylacridingruppe, genannt Benzoflavine. (D. P. 45294 vom 20. December 1887; II. Zusatz zum Patent 43714 vom 28. Juli 1887, Kl. 22.) Ersetzt man in dem im Hauptpatente 43714 [1]) und ersten Zusatzpatente 43720 [2]) beschriebenen Verfahren zur Darstellung des Monobenzylidenmetatoluylendiamins bezw. des Tetraamidoditolylphenylmethans den Benzaldehyd durch seine Substitutionsproducte, wie Toluylaldehyd oder Nitrobenzaldehyd, so erhält man die entsprechenden substituirten Zwischenproducte; Tetraamidotritolylmethan und Nitrotetraamidoditolylphenylmethan, welch letzteres durch reducirende Mittel in ein Pentaamidoderivat verwandelt wird. Wie im Hauptpatente werden aus diesen Zwischenproducten durch Abspaltung von Ammoniak und darauffolgende Oxydation die substituirten Benzoflavine hergestellt.

K. Oehler, Anilinfarbenfabrik in Offenbach a. M. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung gelber basischer Farbstoffe der Phenylacridingruppe, genannt Benzoflavine. (D. P. 45298 vom 22. Januar 1888; III. Zusatz zum Patent 43714 vom 22. Juli 1887, Kl. 22; siehe vorstehend.) Durch directes Nitriren von Tetraamidoditolylphenylmethan, welches nach dem im ersten Zusatzpatent 43720 beschriebenen Verfahren dargestellt ist, erhält man eine Nitroleukobase, welche wahrscheinlich mit der durch Condensation von *p*-Nitrobenzaldehyd mit *m*-Toluylendiamin erhaltenen identisch ist. Durch Reduction wird sie in ein Pentaamidoditolyl-

[1]) u. [2]) Diese Berichte XXI, 3, 556

phenylmethan übergeführt, aus dem durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 140 bis 160° ein Hydrotriamidodimethylphenylacridin gebildet wird. Letzteres liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid ein Amidobenzoflavin, welches genau so färbt, wie das Paraamidobenzoflavin.

R. Meyer in Reichenberg, Böhmen. Verfahren zur Darstellung gelber und gelbrother Farbstoffe aus Benzil und den Sulfosäuren aromatischer Hydrazine. (D. P. 45272 vom 6. März 1888, Kl. 22.) Bei Einwirkung von Hydrazinsulfosäuren auf Benzil werden Verbindungen gebildet, die in Form ihrer Alkalisalze als gelbe und gelbrothe Farbstoffe Verwendung finden können. Zur Darstellung dieser Farbstoffe wird Benzil (1 Molekül) und die betreffende Hydrazinsulfosäure (2 Moleküle) mit Wasser übergossen und das Gemisch dann so lange zum Sieden erhitzt, bis das in Wasser unlösliche Benzil verschwunden ist. Die Bildung der entstehenden Farbstoffsäuren erfolgt leicht und glatt. Einige der Farbstoffsäuren sind schwer löslich und scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit krystallinisch ab. Sind sie leicht löslich, so werden sie durch Neutralisiren ihrer Lösung mit Soda in die Natriumsalze übergeführt und diese durch Aussalzen oder Eindampfen in festem Zustande gewonnen. Statt der freien Hydrazinsulfosäuren können auch deren Alkalisalze benutzt werden, in welchem Falle direct die entsprechenden Farbstoffsalze erhalten werden. Das benzilphenylhydrazinsulfosaure Natron bildet dunkelgelbe Nadeln, die entsprechende Säure ebenfalls gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Ersetzt man die Phenylhydrazinsulfosäure durch die äquivalente Menge von Orthotolylhydrazinsulfosäure, Paratolylhydrazinsulfosäure, Xylylhydrazinsulfosäure, α-Naphtylhydrazinsulfosäure oder β-Naphtylhydrazinsulfosäure, so werden analoge Farbstoffe erhalten. Das benzil-*o*-tolylhydrazinsulfosaure Natron bildet ein hochrothgelbes, krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver. Das benzil-*p*-toloylhydrazinsulfosaure Natron ist ein rothgelbes Pulver, das ebenfalls in Wasser leicht löslich ist. Das benzilxylylhydrazinsulfosaure Natron ist ebenfalls rothgelb und löst sich leicht in Wasser. — Die Benzil-α-Naphtylhydrazinsulfosäure krystallisirt ebenso wie die entsprechende β-Verbindung (aus Benzil- und β-Naphtylhydrazinsulfosäure) in kleinen, hellgelbgrauen Nädelchen; beide sind in Wasser schwer löslich.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von violetten und braunvioletten Azofarbstoffen. (D. P. 45342 vom 1. März 1888. II. Zusatz zum Patent 40954 [1]) vom 28. Januar 1886, Kl. 22.) Im Patent 43493 [2]) ist

[1]) u. [2]) Diese Berichte XXI, 3, 71 und 491.

gezeigt worden, dass bei der Einwirkung von Phenol, α-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure oder β-Naphtoldisulfosäure R auf die aus Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl und der α-Naphtoldisulfosäure des Patentes 40571 [1]) gebildeten Zwischenproducte Azofarbstoffe entstehen, welche Baumwolle direct färben. Ersetzt man die oben genannten Phenole und Sulfosäuren durch α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, *m*-Phenylendiamin, *m*-Oxydiphenylamin, Dimethylanilin, Resorcin, β-Naphtol oder β-Naphtolmonosulfosäure, so entstehen Azofarbstoffe, welche ebenfalls die Eigenschaft besitzen, Baumwolle direct zu färben. Das Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe besteht darin, dass man zunächst die im Patent 43493 beschriebenen Zwischenverbindungen aus Tetrazodiphenyl bezw. Tetrazoditolyl und der α-Naphtoldisulfosäure des Patentes 40571 herstellt und dieselben sodann mit einem Molekül der vorhin bezeichneten Amine und Phenole combinirt. Die auf diese Weise erzielten Nüancen sind folgende:

	Tetrazodiphenyl	Tetrazoditolyl
α-Naphtylamin	rothviolett	braunviolett
β-Naphtylamin	rothviolett	rothviolett
m-Phenylendiamin	braunviolett	braunviolett
m-Dimethylphenylendiamin . .	braunviolett	braunviolett
m-Oxydiphenylamin	rothviolett	blauviolett
Dimethylanilin	braunviolett	rothviolett
Resorcin	braunviolett	braunviolett
β-Naphtol	blauviolett	blauviolett
β-Naphtolsulfosäure (Schäffer)	blauviolett	blauviolett
β-Naphtolsulfosäure F	blauviolett	blauviolett.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a./Rh. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des Metaamidophenolphtaleïns. (D. P. 45263 vom 14. Februar 1888; Zusatz zum Patent 44002 vom 13. November 1887, Kl. 22.) Wird das im Anspruch 3 des Hauptpatents [2]) genannte Dimethyl- oder Diäthyl-*m*-amidophenol durch Phenyl-*m*-amidophenol (*m*-Oxydiphenylamin) ersetzt, so bildet sich beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid ein symmetrisches Diphenylrhodamin. Nimmt man ausserdem statt Phtalsäureanhydrid das Anhydrid der β-Oxyphtalsäure, so entsteht das symmetrische β-Oxydiphenylrhodamin. Wird an Stelle des im Anspruch 3 des Hauptpatents genannten Phtalsäureanhydrids dasjenige der Dichlorphtalsäure angewandt, so entsteht Dichlortetramethyl- bezw. -tetraäthylrhodamin. Bei den genannten Reactionen können auch statt der Anhydride die betreffenden Phtalsäuren verwendet werden, natürlich unter Anwendung wasserentziehender Mittel oder einer für die Anhydridbildung nöthigen höheren Temperatur.

[1]) Diese Berichte XX, 3, 667.
[2]) Diese Berichte XXI, 3, 682.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a./Rh. Verfahren zur Darstellung von Nitrosoverbindungen der der dialkylirten Metaamidophenole und zur Ueberführung derselben in Farbstoffe durch Condensation mit aromatischen Aminen. (D. P. 45268 vom 28. Februar 1888, Kl. 22.) Zur Darstellung der Nitrosoverbindungen der dialkylirten Metaamidophenole werden die letzteren in Salzsäure gelöst und bei 0° mit einer gekühlten Lösung von Natriumnitrit versetzt, wobei sich die salzsauren Salze der Nitrosoverbindungen in gelben Kryställchen ausscheiden. Durch Condensation mit α-Naphtylamin, Monoäthyl- bezw. Dimethyl-α-Naphtylamin werden aus denselben blaue basische Farbstoffe erhalten, welche animalische Fasern in neutralem oder schwach angesäuertem Bade direct lebhaft blau färben; auf Baumwolle werden dieselben durch Tannin fixirt. Die Färbungen sind denen des Methylenblaus ähnlich und sind die Combinationen der alkylirten Naphtylamine günstiger als die des Naphtylamins.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung eines rothen basischen Naphtalinfarbstoffs und dessen Sulfosäuren. (D. P. 45370 vom 6. Mai 1888, Kl. 22.) Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, dass durch Verschmelzen des Anilidonaphtochinonanils (Napthochinondianilid, Beilstein, Aufl. I, Bd. II, 1724) mit salzsaurem Anilin und Anilin ein rother basischer Farbstoff entsteht, der sich in Sulfosäuren von werthvollen Färbeeigenschaften überführen lässt. Bekanntlich bildet sich das Anilidonaphtochinonanil bei der Einwirkung von Anilin auf Derivate des α- und β-Naphtochinons, auf Nitroso- und Azokörper der Naphtalinreihe u. s. w. Erhitzt man daher diese Verbindungen mit salzsaurem Anilin und Anilin, so lässt sich die Bildung des Anilidonaphtochinonanils mit seiner Umwandlung in den rothen Farbstoff zu einer Operation vereinigen.

Derartige bekannte Generatoren des Anilidonaphtochinonanils sind:

Amidonaphtochinonimid (diese Berichte XIII, 123; XV, 480);
β-Naphtochinon (diese Berichte XIV, 1493);
β-Naphtochinonanilid (diese Berichte XIV, 1493);
Benzol-azo-α-naphtylamin (diese Berichte XXI, 679);
Benzol-azo-äthyl-α-naphtylamin (diese Berichte XXI, 679);
Benzol-azo-phenyl-α-naphtylamin (diese Betichte XXI, 679);
Benzol-azo-α-naphtol (diese Berichte XXI, 679);
Nitrosophenyl-α-naphtylamin (diese Berichte XXI, 679);
Nitroso-α-naphtol (diese Berichte VIII, 1023; XXI, 391);
Nitroso-β-naphtol (diese Berichte XXI, 391);
Dibrom-α-naphtol (Chem. News, XLIX, 146).

Nach den Beobachtungen der Erfinder lassen sich auch nachstehende Verbindungen, deren Umsetzung zu Anilidonaphtochinonanil bisher noch nicht nachgewiesen ist, durch Erhitzen mit salzsaurem Anilin und Anilin in einen rothen Farbstoff überführen; α-Naphtochinon, Monochlor-α-naphtochinon, Schmelzpunkt 109—111°, Oxy-α-naphtochinon, Anilido-α-naphtochinon, Benzol-azo-dimethyl-α-naphtylamin. Die Analysen der Farbbase entsprechen der Formel $C_{28}H_{21}N_3$; nach seinem Gesammtverhalten gehört der Farbstoff der Indulinreihe an. Von demselben sind 3 verschiedene Sulfosäuren dargestellt.

Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen aus Diamidotolan. (D. P. 45371 vom 18. März 1888, Kl. 22.) Aus dem Paranitrotolan von Elbs und Bauer (Journ. prakt. Chem. 34, 343—347) wird durch Reduction ein Paradiamidotolan (236°) erhalten, welches sich vom Paradiamidostilben (228°) dadurch wesentlich unterscheidet, dass es beim Erwärmen mit verdünnten Säuren unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser glatt in ein Diamidodesoxybenzoin (145°) übergeht. Die Tetrazoverbindung des Diamidotolans kann mit zwei gleichen oder verschiedenen Molekülen einer Amidosulfosäure, Oxysulfosäure oder Oxycarbonsäure zu Azofarbstoffen combinirt werden, die ungebeizte Baumwolle gelb, gelblichroth, roth und blauroth färben. 1 Molekül dieser Sulfosäuren oder Carbonsäuren lässt sich auch durch 1 Molekül eines Amins oder Phenols ersetzen.

Ewer & Pick in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines Naphtylendiamins. (D. P. 45549 vom 4. November 1887, Kl. 22.) Man erhitzt 1 Theil αα-Dioxynaphtalin (erhalten aus der Armstrong'schen αα-Naphtalindisulfosäure) mit 5 Theilen bei —10° gesättigter bezw. mit 10 Theilen käuflicher Ammoniaklösung im Druckgefäss anfänglich auf 150—180° und schliesslich auf 250—300°. Nach ca. 8—10-stündiger Einwirkungsdauer ist das Dioxynaphtalin in das entsprechende Naphtylendiamin übergeführt. Beim Oeffnen des Druckgefässes findet sich das Naphtylendiamin zum grössten Theil in feinen Nadeln auskrystallisirt; dasselbe sublimirt in weissen Nadeln, welche bei 188—190° schmelzen und ist, wie aus der hier folgenden Tabelle hervorgeht, identisch mit demjenigen welches durch Reduction des α-Dinitronaphtalins (Zinin)[1] entsteht. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf dieses Naphtylendiamin erhält man eine Tetrazoverbindung, welche mit Aminen und Phenolen werthvolle Farbstoffe ergiebt.

---

[1] Ann. Chem. Pharm. 52, 361 und 85, 328.

Stellung der Amidogruppen der Naphtylendiamine	$\alpha_1\ \alpha_2$	$\alpha_1\ \alpha_3$	$\alpha_1\ \alpha_4$	$\alpha_1\ \beta_1$	
Litteratur	Perkin, Ann. 137, 359. Liebermann u. Dittler, diese Ber. VI, 945. Griess, diese Ber. XV, 2192.	Zinin, Ann. 85, 328. de Aguiar, diese Ber. III, 27 u. VII, 306. Ladenburg, diese Ber. XI, 1651. Griess, diese Ber. XV, 2192.	de Aguiar, diese Ber. III, 27 u. VII, 306. Atterberg, diese Ber. X, 550. Ladenburg, diese Ber. XI, 1651. Griess, diese Ber. XV, 2192.	Griess, diese Ber. XV, 2192. Lawson, diese Ber. XVIII, 800 u. 2425. Koreff, diese Ber. XIX, 179. Sellmann u. Remy, diese Ber. XIX, 801.	
Darstellungsweise	aus α-Nitronaphtylamin durch Reduction, aus Azoverbindungen des α-Naphtylamins	aus α-Dinitronaphtalin	aus β-Dinitronaphtalin	durch Reduction, aus Azoverbindungen des β-Naphtylamins	aus $\alpha_1\ \alpha_3$-Dioxynaphtalin
Krystallform	Blättchen	Nadeln	Nadeln	Blättchen	Nadeln
Schmelzpunkt	120°	189.5°	66.5°	95°	189°
Chlorhydrat	Blättchen	Nadeln (?)	—	Blättchen	Blättchen
Sulfat	—	Nadeln	—	Blättchen	Nadeln
Verhalten des Chlorhydrats gegen Eisenchlorid	grüne Färbung	blaue Färbung, dann blauer Niederschlag	kastanienbrauner Niederschlag	grüne, dann gelbe Färbung, zuletzt brauner Niederschlag	blaue Färbung, dann Niederschlag
Verhalten gegen salpetrige Säure	lösliche Tetrazoverbindung	lösliche Tetrazoverbindung	zinnoberrother Niederschlag	—	lösliche Tetrazoverbindung
Verhalten der Azofarbstoffe gegen ungeb. Baumwolle	tingiren nicht	tingiren	—	—	tingiren.

Farben. J. Loewe in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Bleiweiss. (D. P. 45259 vom 27. Jan. 1888; Zusatz zum Patent 42307 vom 13. April 1887, Kl. 22.) Das nach den bis jetzt bekannten Methoden dargestellte Bleiweiss, bei welchen man die Mitwirkung gasförmiger Kohlensäure zur Erzeugung des Productes in Anwendung bringt, wie bei dem Bogen- und Kammersystem, bei dem französischen Verfahren (chlichy), bei der englischen Methode nach Benson durch Einleiten von Kohlensäuregas in ein flüssiges Gemenge von Bleiglätte und Bleizucker u. s. w., enthält eine grössere Menge einfach kohlensauren Bleies, dessen Gegenwart eine geringere Deckkraft des nach dem einen oder anderen Verfahren bereiteten Productes bedingt und den Procentgehalt des letzteren an Bleioxyd vermindert. Um ein nach genannten Methoden dargestelltes, durch seinen Gehalt an einfach kohlensaurem Bleioxyd minder deckendes Bleiweiss in eine gute Waare mit einem Gehalt von 86 pCt. Bleioxyd überzuführen, wird dasselbe nach Operation 2 des Hauptpatentes[1]) mit Lösungen basischer Bleisalze behandelt.

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 211.

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

Autorenregister.

a hinter den Seitenzahlen bedeutet Band I,
b » » » » » II,
c » » » » » III.

A.

B.

C.

D.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Y.

Z.

Sachregister.

a hinter den Seitenzahlen bedeutet Band I,
b » » » » » II,
c » » » » » III.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Y.

Z.

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