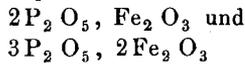


entsprechend zusammengesetzt sind; bei 100° verlieren die Krystalle weder ihre Form, noch geben sie Wasser aus. Dieses Phosphat ist in Wasser ganz unlöslich und wird auch durch Ammoniumnitrat nicht aufgelöst.

Hr. A. Millot, auf die Retrogradation der Superphosphate zurückkommend, bestätigt seine früher ausgesprochene Ansicht (diese Berichte VII, S. 656) und führt zur weiteren Stütze derselben folgenden Versuch an.

Ein Superphosphat aus Koprolith der Ardennen bereitet, welches in frischem Zustande alle Phosphorsäure in löslicher Form enthielt, besass nach 2 Jahren nur noch 10 pCt. der Totalmenge an Phosphorsäure in löslichem Zustande, während 90 pCt. unlöslich geworden waren. Dieses Superphosphat wurde solange mit heissem Wasser ausgezogen, bis aller Gyps gelöst war; der Rückstand war alsdann von Kalk frei, ein Beweis, dass weder Bicalcium- noch Tricalciumphosphat entstanden war; er bestand aus einem Gemenge der beiden neuen Eisenphosphate



welche Hr. Millot früher beschrieben (diese Berichte VII, S. 1446). Die Retrogradation gewisser Superphosphate ist daher durch die Bildung eigenthümlicher Eisenphosphate bedingt. Thonerde spielt ganz dieselbe Rolle und die aus Phosphaten des Dép. du Lot fabricirten Superphosphate retrogradiren ebenfalls sehr bedeutend; allerdings etwas weniger als die der Ardennen, da die ersteren mehr Thonerde enthalten und die eigenthümlichen Aluminiumphosphate in Wasser löslicher sind, als die entsprechenden Eisensphosphate.

Hr. Montgolfier beschreibt einige Eigenschaften des einfachgebromten und zweifachgebromten Kamphers.

Monobromkampher besitzt das Drehungsvermögen $[\alpha]_d = 139^{\circ}$; Wasserstoff im Entstehungszustande nimmt das Brom weg und regenerirt Kampher.

Bibromkampher krystallisirt in dem rhombischen Systeme; er besitzt das Rotationsvermögen $[\alpha]_d = 102^{\circ}$.

Beide Körper bilden mit HCl, HBr, HI, Br², Schwefelsäure, Phosphorsäure etc. lose Verbindungen, welche flüssig sind.

54. R. Gerstl, aus London, den 13. Februar.

Von den in der vorwöchentlichen Sitzung der Chemischen Gesellschaft zum Vortrage gekommenen Mittheilungen dürften die folgenden zwei wiederzugeben sein:

„Ueber Dibromessig- und Glyoxalsäure“, von W. H. Perkin. Die erstgenannte Säure wurde durch Einwirkung von Brom auf Essigsäureanhydrid erhalten. Kocht man das Silbersalz derselben mit Wasser, so scheidet sich Bromsilber aus, und in Lösung finden sich Dibromessig- und Glyoxalsäure. Mit trockenem Aether erhitzt giebt dibromessigsäures Silber eine durch $C_4 H_2 Br_2 O_2$ ausdrückbare Verbindung. Um die Glyoxalsäure aus der oberwähnten Lösung zu isoliren, wird die Flüssigkeit, nachdem das Bromsilber entfernt worden, mit kohlen-saurem Silber neutralisirt, gekocht, eingedickt und eine Woche lang über concentrirter Schwefelsäure stehen gelassen. Es krystallisirt dann die Glyoxalsäure in schiefen, rhombischen Prismen, welche die Zusammensetzung $C_2 H_4 O_4$ haben, aus. Mit absolutem Alkohol auf $120^\circ C$. erhitzt, liefert die krystallisirte Säure das Substitutionsprodukt $C_2 H (C_2 H_5)_3 O_4$. Durch Neutralisiren der Säure mit Ammoniak und Verdampfen der Lösung im luftverdünnten Raume wird ein nach der Formel $C_2 H_5 N O_3$ zusammengesetztes, krystallinisches Produkt erhalten.

Bekanntlich hält Hr. Debus $C_2 H_2 O_3$ für die richtige Formel der Glyoxalsäure. Schon bei einer früheren Gelegenheit habe ich einige seiner Gründe dafür in diesen Blättern erwähnt ¹⁾. Alkohol, sagte Hr. Debus diesmal, oxydirt sich aufeinanderfolgend zu Aldehyd, Essigsäure und Glycolsäure; die letztere vereinigt in sich Alkohol- und Säureeigenschaften, und gleiches gilt von der aus ihr durch Verlust von zwei Wasserstoffatomen entstehenden Glyoxalsäure. Die Oxydation von Glycol führt zur Bildung von Glyoxal, das seiner Natur nach aldehydisch ist und über dessen Formel $C_2 H_2 O_2$ keinerlei Zweifel herrschen. Dieser Körper geht durch Oxydation in Glyoxalsäure $C_2 H_2 O_3$ über, ganz analog der Umwandlung der Aldehyde zu Säuren, in welchem Falle in den letzteren dieselbe Anzahl von Wasserstoffatomen existirt wie in den entsprechenden Aldehyden.

Hr. Perkin hält natürlich fest an seiner Formel $C_2 H_4 O_4$. Das einfache Ergebniss der Analyse sei für ihn entscheidender als theoretische Betrachtungen. Die als Beleg für die gegnerische Ansicht angeführte Thatsache der Oxydation von Glyoxal zu Glyoxalsäure wäre nicht maassgebend, insofern diese Oxydation in wässriger Lösung stattfände, wobei die Möglichkeit einer Wasseraufnahme seitens des Glyoxals nicht zu übersehen sei.

Der Vorsitzende, Professor Odling, äusserte sich sehr stark zu Gunsten der für die Formel $C_2 H_2 O_3$ sprechenden Ansichten.

„Ueber die Wirkung wasserfreien Aethers auf Titantetrachlorid“, von P. P. Benson. Titanchlorid mit trockenem Aether — Molekül für Molekül — vermengt, ruft eine heftige Reaction hervor; die Flüssigkeit

¹⁾ Diese Berichte IV, 69.

sigkeit färbt sich braun und wird syropdick. Der Destillation unterworfen giebt dieses Gemisch zwischen 105 und 120° C. eine gelbliche, ölige Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer bernsteingelben, krystallinischen Masse erstarrt. Dieses Produkt schmilzt bei 42—45° C. und erweist sich in der Analyse nach der Formel $TiCl_4(C_4H_{10})O$ zusammengesetzt. Steigt die Destillationstemperatur auf 135—145° C., so geht unverändertes Titanchlorid über; allein bei fortgesetztem Destilliren erhält man zwischen 160 und 172° C. eine blass gelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit, die in der Kälte Krystallbündel an den Wänden des Sammelgefäßes absetzt. Die bei 76—78° C. schmelzenden, bei 186—188° C. (corr.) siedenden Krystalle zeigen in der Analyse eine durch $TiCl_3(C_2H_5O)$ ausdrückbare Zusammensetzung.

55. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Justus Liebig's Annalen der Chemie.

(Bd. 175. Heft 3.)

Ueber amidartige Derivate des Hydroxylamins.

1. Rotermund, H. Ueber die Bildung von Diphenylharnstoff aus Dibenzhydroxamsäure und die Ueberführung der Benzoësäure in Anilin. S. 257.
2. Lossen, W. Ueber die Structurformel des Hydroxylamins und seiner amidartigen Derivate. S. 271.
3. Pieschel, F. Ueber die Destillation der Dihydroxamsäuren. S. 305.
4. Lossen, W. Methode, die Carboxylgruppe aromatischer Säuren durch die Amidgruppe zu ersetzen. S. 313.
5. Eiseler, E. Ueber die Aether der Dihydroxamsäuren. S. 326.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium zu Kasan, mitgetheilt von Alexander Saytzeff.

5. Grabowsky, N. Eigenschaften der normalen Sulfobutylsäure und ihrer Salze. S. 344.
6. Derselbe. Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf das normale Butylsulfid. S. 348.
7. Wagner, Georg, und Saytzeff, Alexander. Synthese des Diäthylcarbinols, eines neuen Isomeren des Amylalkohols. S. 351.
8. Kanonnikoff, J., und Saytzeff, A. Neue Synthese des secundären Butylalkohols. S. 374.
9. Kanonnikoff, J. Eine Bemerkung, die Darstellung der Chloranhydride der fetten Säuren betreffend. S. 378.
10. Flawitzky, F. Eine Notiz über die Darstellung des Pseudopropylalkohols. S. 380.
11. Glinsky, G. Ein verbesserter Apparat zur fractionirten Destillation. S. 381.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Halle:

74. Heintz, W. Notiz über die Zusammensetzung der Platinverbindung des Dehydrotriacetonamins. S. 382.

II. Dingler's polytechnisches Journal.

(Bd. 215. Heft 1.)

Lunge, G. Ueber die Fortschritte in der Soda- und Chlorkalk-Industrie in England. (Fortsetzung.) S. 54.