

das aus Acetogenol dargestellte Acetvanillin trotz vorhergegangener Reinigung mit saurem schwefligsaurem Natrium beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure zuweilen noch zeigt.

Alle Forscher, welche sich mit der Untersuchung der Benzoylcarbonsäure und ihres Alkohols, des Benzoylcarbinols, beschäftigt haben (siehe die in der Anmerkung citirten Abhandlungen), weisen darauf hin, dass diese Verbindungen sich mit grösster Leichtigkeit unter Bildung von Benzaldehyd zersetzen. Vielleicht geht daher der Bildung des Acetvanillins, wenn dieselbe durch Oxydation des Acetogenols erfolgt, die Bildung der Acetvanilloylcarbonsäure stets voraus. Der eine von uns hat wiederholt darauf aufmerksam gemacht, dass Aldehyde vornehmlich bei der Oxydation der der Zimmtreihe angehörigen Verbindungen auftreten; es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Aldehydbildung auch in diesem Falle im Zusammenhang mit dem vorherigen Entstehen von Ketonsäuren steht. Wir haben wenigstens bei der Oxydation von Zimmtsäure schon vor längerer Zeit die Bildung einer Säure beobachtet, deren Eigenschaften sich vollständig verschieden von denen der gleichzeitig entstandenen Verbindungen (Benzoësäure und Benzaldehyd) erwiesen, die jedoch damals nicht in völlig reinem Zustande gewonnen werden konnte. Wir gehen auf diesen Gegenstand heute nicht weiter ein, weil der eine von uns beabsichtigt, bei einer anderen Veranlassung darauf zurückzukommen.

## Correspondenzen.

### 28. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In Liebig's Annalen Bd. 190 beschreibt Hr. Volhard ausführlich sein bereits vor drei Jahren in einer vorläufigen Notiz in den Münchener academ. Sitzungsberichten bekannt gemachtes Verfahren, betreffend die Anwendung des Schwefelcyanammoniums in der Maassanalyse. In einer sauren Silbernitratlösung, die mit einem Eisenoxydsalz (Eisenammoniakalaun) versetzt ist, bringt Rhodan ammonium erst wenn alles Silber ausgefällt ist die bekannte Eisenreaction hervor. Wenn man daher eine Rhodansalzlösung, deren Werth am besten so gestellt ist, dass 1 Cc. derselben = 0.01 Gr. Ag entspricht, anwendet, so erhält man durch Versetzen der Silberlösung mit der Titirflüssigkeit bis zum Erscheinen einer nach mehrmaligem Umschütteln nicht verschwindenden, lichtbräunlichen Färbung Resultate, welche der Gay-Lussac'schen Methode an Genauigkeit durchaus nicht nachstehen, dagegen selbst in der Hand Ungeübterer richtige Zahlen

liefern. Von Beimengungen des Silbers wird die Anwendbarkeit dieser Methode nur durch Quecksilber und Palladium verhindert. Ebenso werden die Resultate durch einen mehr als 70 pCt. betragenden Kupfergehalt ungenau. In letzterem Falle kann das Silber mit der Rhodan ammoniumlösung gefällt, das abfiltrirte Rhodansilber in Schwefelsäure gelöst und nochmals titirt werden.

Hr. Volhard wendet diese Methode auch zur Bestimmung der Halogene an. Die Lösungen der Cl-, Br- oder J-Verbindungen werden mit einem Ueberschuss normaler Silberlösung versetzt und das überschüssige Silber nach oben angegebener Methode zurücktitirt.

Auch das Kupfer kann mit Rhodansalzlösung titirt werden, wenn man zu einer kochenden Kupfersalzlösung wässrige  $\text{SO}_2$  setzt, die Rhodan ammoniumlösung im Ueberschuss hinzufügt, (es wird alles Kupfer als weisses Rhodanür gefällt), nach dem Erkalten filtrirt und die überschüssig hinzugefügte Rhodansalzlösung mit  $\text{AgNO}_3$  maassanalytisch bestimmt. Endlich können auch Quecksilberoxydsalze (nicht Sublimat) in gleicher Weise, wenn auch nicht so genau, mit Rhodan ammonium maassanalytisch bestimmt werden.

Hr. J. W. Mallet theilt Versuche mit, welche ihm ergaben, dass die alkalischen Erden,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$  durch Aluminium bei sehr hoher Temperatur zum kleinen Theil reducirt und zugleich verflüchtigt werden.

Hr. Emil Fischer fasst seine in diesen Berichten in kurzen Aufsätzen veröffentlichten Untersuchungen über Hydrazinverbindungen in einer ausführlichen Abhandlung zusammen.

Derselbe beschreibt ferner eine Methode, welche mit Vortheil zur Trennung von Basengemengen, namentlich zur Isolirung der leicht löslichen völlig substituirtten Ammoniumverbindungen benutzt werden kann. Stark saure Lösungen der Aminbasen geben mit Ferrocyankalium saure Ferrocyanate, die meist  $\text{R}_2\text{H}_4\text{FeCy}_6$  zusammengesetzt sind und von denen die der primären Aminbasen leicht löslich, die der secundären etwas schwerer, die der tertiären schwer löslich sind. Noch schwerer löslich als diese sind die sauren Ferrocyanate der Ammoniumbasen. Durch Alkalien werden diese sauren Salze sofort zersetzt.

Hr. Erlenmeyer veröffentlicht gemeinschaftlich mit Hrn. O. Heinrich Untersuchungen über Manganophosphate. Sie haben das bereits vor langer Zeit von Heintz dargestellte primäre Phosphat  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  durch Lösen von feuchtem Schwefelmangan in überschüssiger Phosphorsäure bereitet. Es zersetzt sich theilweise bei  $100^\circ$  unter Abscheidung von Phosphorsäure, an feuchter Luft zerfließt es unter Bildung des secundären Phosphats  $\text{MnHPO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Dasselbe Salz scheidet sich beim Behandeln des primären Salzes mit Wasser ab. Wird die nach dieser letzteren Methode erhaltene Flüssig-

keit vom ausgeschiedenen secundären Phosphat filtrirt und längere Zeit gekocht, so entsteht ein Krystallpulver von der Zusammensetzung  $Mn_5(HPO_4)_2(PO_4)_2 + 4H_2O$ . Durch kochenden Alkohol wird das primäre Phosphat dagegen in das secundäre Salz  $MnHPO_4$  zersetzt.

Das secundäre Manganphosphat  $MnHPO_4 + 3H_2O$ , welches sie noch nach den von Bödecker und von Debray angegebenen Methoden bereitet haben, wird durch kaltes Wasser langsam in tertiäres Manganphosphat  $Mn_3(PO_4)_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$  zersetzt, während das Wasser Mangan- und Phosphorsäure-haltig wird und sauer reagirt. Beim Kochen mit Wasser wird es dagegen in ein Salz verwandelt, dessen Zusammensetzung der oben erwähnten Verbindung  $Mn_5(HPO_4)_2(PO_4)_2 + 4H_2O$  nahe kommt.

Das nach der Methode von Heintz dargestellte Manganphosphat  $Mn_3(PO_4)_2 + 7H_2O$  verlor über  $H_2SO_4$  die Hälfte seines Krystallwassers.

Hr. Grete beschreibt sein bereits in den Berichten (IX, 921) angegebenes Verfahren, das xanthogensaure Kalium als Mittel zur quantitativen Bestimmung von Schwefelkohlenstoff, Kupfer und Aetzalkalien zu benutzen. Ebenso veröffentlicht Hr. Horstmann seine in den Berichten (X, 1626) beschriebenen Versuche über die relative Verwandtschaft des Sauerstoffs zu Wasserstoff und Kohlenoxyd.

Hr. Heinzelmann veröffentlicht einige weitere Derivate der Metadisulfobenzolsäure.

Im Journal für practische Chemie Bd. 16, No. 19, 20) theilt Hr. W. Ostwald unter dem Titel „Volumchemische Studien“ Versuche mit, welche zur Lösung des Problems der Affinitätsgesetze einen Beitrag liefern sollen. Ausgehend von dem von Guldberg und Waage aufgestellten Satz, dass wenn aus zwei Körpern A und B zwei andere A' und B' unter Bedingungen sich bilden, unter welchen A' und B' sich in A und B zurückverwandeln können, weder die Bildung von A' und B' noch von A und B vollständig sein wird, und dass die Kraft, mit welcher A' und B' sich bilden, proportional ist dem Produkt der in der Volumeinheit vorhandenen Stoffmengen von A und B, hat Hr. Ostwald die Volumänderungen bestimmt, welche hervorgebracht werden durch Versetzen eines Salzes mit einer von der im Salz verschiedenen Säure.

Hierbei wird ein Theil des Salzes, x, in das Salz der neuen Säure umgewandelt werden, während ein anderer Theil,  $1 - x$ , unzersetzt bleibt. Mit Hilfe der von ihm ausführlich entwickelten Formel:

$$x = \frac{v_0 - v'}{v - v'} \text{ und } k = \frac{x}{1 - x},$$

in welcher k die Verwandtschaftskraft, v und v' die Volumände-

rungen bedeuten, welche durch die Verbindung der Säuren A und A' mit der Basis C zu den Salzen AC und A'C bewirkt werden, und  $v_0$  die Volumänderung, welche bei gleichzeitiger Wirkung beider Säuren auf die Basis eintritt, berechnet er den Werth x. Als Säuren verwandte er zu seinen Versuchen Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, die er, je ein Aequivalent im Liter, mit gleich verdünnten Lösungen von K Cl, K<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub> und den entsprechenden Salzen von Na, NH<sub>3</sub>, Mg, Zn, Cu vermischte. Dabei gelangt er zu dem Resultat, dass die relative Affinität

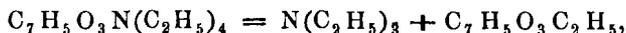
$$\frac{H_2 N_2 O_6}{H_2 SO_4} = 2.0, \quad \frac{H_2 Cl_2}{H_2 SO_4} = 1.94 \quad \text{und} \quad \frac{H_2 Cl_2}{H_2 N_2 O_6} = 0.97$$

ist. Die durch Temperaturänderung bewirkte Aenderung der Verwandtschaftskraft hat er gleichfalls zu untersuchen begonnen.

In einem „Beitrag zur Kenntniss der drei Oxybenzoësäuren“ weist Hr. Kupferberg zuerst nach, dass bei dem theilweisen Uebergange von paroxybenzoësaurem Natron in basisch salicylsaures Natron durch Erhitzen im CO<sub>2</sub>-Strom die Kohlensäure eine wesentliche Rolle spielt (die Reaction findet in einem raschen H-Strom nicht statt) und dass sich neben überdestillirendem Phenol zugleich Di- und Tricarbonensäuren bilden. Er glaubt die Entstehung des salicylsauren Salzes dem Zerfall dieser höher carboxylirten Säuren zuschreiben zu müssen. Beim Erhitzen des paroxybenzoësauren Kalis auf 240—250° im CO<sub>2</sub>-Strom entsteht keine Salicylsäure, nur Phenoldi- und tricarbonensäure, und von letzterem um so mehr, je länger man erhitzt.

Die metoxybenzoësauren Alkalien liefern bei gleicher Behandlung bei 220—250° keine basischen Salze und kein Phenol, erst bei hoher Temperatur entstehen in Folge tiefgreifender Zersetzungen kleine Mengen stark verunreinigten Phenols.

Die Salze der Oxybenzoësäuren mit organischen Ammoniumbasen zerfallen beim Erhitzen in die tertiären Ammoniakbasen und in die Aether der Säuren, z. B.:



nur Paroxybenzoësäure liefert statt des Aethers CO<sub>2</sub> und Phenol. Aehnlich verhalten sich die Salze der Oxybenzoësäuren mit anderen Basen. So zerfallen die Methylaminsalze beim Erhitzen in Ammoniak und den Aether etc., nur die Anilinsalze der drei Oxybenzoësäuren geben Anilin, CO<sub>2</sub> und Phenol.

Hr. Kupferberg beschreibt alsdann die Anilide der drei Oxybenzoësäuren, von denen Wanstrat bereits die Salicylverbindung kennen gelehrt hat, die er, wie Hr. Wanstrat, durch Einwirkung Wasser entziehender Mittel (P Cl<sub>3</sub>) auf die Anilinsalze der Säuren gewonnen hat.

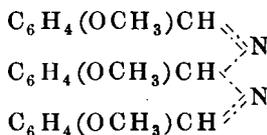
Endlich beschreibt Hr. Wenghöffer das Verhalten von Sulfurylchlorid und Aethylschwefelsäurechlorid gegen Anilin und Anilide. Durch Einwirkung von  $\text{SO}_2 \text{Cl}_2$  auf Anilin erhielt er Trichloranilin, welches mit dem von Beilstein und Kurbatow dargestellten identisch ist und das symmetrische Trichlorbenzol lieferte. Aus  $\text{SO}_2 \text{Cl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$  und Anilin erhielt er Sulfanilsäure und Chloräthyl. Acetanilid gab mit  $\text{SO}_2 \text{Cl}_2$  Mono- und Dichloracetanilid, mit  $\text{SO}_2 \text{Cl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$  dagegen ein Sulfon von der Zusammensetzung  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SO}_2$ ; schliesslich erhielt er aus Dimethylanilin mit  $\text{SO}_2 \text{Cl}_2$  ein Dichlordimethylanilin, mit  $\text{SO}_2 \text{Cl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$  eine Dimethylsulfanilsäure.

In Dingler's Journal (Bd. 226, Heft 5) giebt Hr. Schwarz eine neue Explosivmischung an, bestehend aus 160 Th. xanthogen-saurem Kali, 303 Th.  $\text{KNO}_3$  und 24 Th. Kohle, welche ebenso bedeutende Kraft und ebenso geringe Brisanz besitzt, wie das Schiesspulver.

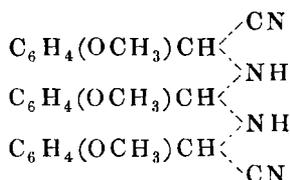
Hr. Buchner empfiehlt zur Untersuchung von Weinen auf ihre Aechtheit die Bestimmung des Alkohol- und des Aschengehaltes. Letzterer schwankt, wie vielfach nachgewiesen, zwischen 0.11 — 0.6 pCt. Ein geringerer Aschengehalt wie 0.11 pCt. würde dann Verdünnung erkennen lassen.

In den Münchener academischen Sitzungs-Berichten (1877, Heft 2) veröffentlicht Hr. Erlenmeyer Versuche, die er durch Hrn. Schäuffelen hat anstellen lassen, um aus Anisaldehyd die Paramethoxyphenylglycolsäure  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$  zu gewinnen. Eine ätherische Lösung von Anisaldehyd wurde mit überschüssiger absoluter Blausäure versetzt, die Mischung 2 Tage an einem mässig warmen Ort stehen gelassen und nach Verdunstung des Aethers und der  $\text{HCN}$  ein Oel erhalten, das beim Abkühlen erstarrte. Dieser Körper, das gesuchte Blausäureadditionsprodukt  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$ , schmilzt bei  $63^\circ$  und giebt mit  $\text{HCl}$  gekocht eine braune Harzmasse, die in Sodalösung unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung sich löst, durch  $\text{HCl}$  daraus amorph gefällt wird und über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in ein Aetheranhydrid überzugehen scheint. Nach Analyse des Barytsalzes ist es die oben genannte Säure.

Hr. Erlenmeyer theilt ferner mit, dass das aus Anisaldehyd und  $\text{NH}_3$  entstehende Hydramid



mit zwei  $\text{HCN}$  sich vereinige zu einem Diimidodicyanid



welches in farblosen, bei 85° schmelzenden Krystallen erhalten wird. Durch Salzsäure zersetzt es sich in Anisaldehyd und eine Amidosäure  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$ , die demnach dieselbe Zusammensetzung wie Tyrosin besitzt, von diesem jedoch sehr verschieden ist. Sie schmilzt bei 153°. Mit HCl bildet sie eine sauer reagirende Verbindung.

Endlich theilt Hr. Erlenmeyer mit, dass der Zimmtsäureäthyläther nach längerer Zeit sich theilweise polymerisire, indem eine grün oder roth opalisirende Gallerte daraus entsteht. Durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt bildet dieser Aether ein vollkommen amorphes, stark electrisches, in den meisten Lösungsmitteln unlösliches Pulver, das weder mit KHO noch mit HCl verseift werden konnte. Bei der trockenen Destillation zersetzt er sich ohne zu schmelzen.

Im Archiv für Pharmacie (December 1877) giebt Hr. C. Erhart eine ausführliche Beschreibung einiger Versuche über die Phenolfarbstoffe (Rosolsäure etc.), deren Ergebnisse inzwischen durch die neueren Untersuchungen von Schorlemmer und Dale und von Zulkowski etc. überholt sind.

Hr. E. Reichardt weist auf die Methoden der Bieruntersuchung hin. Bei sauer gewordenem Bier sei seiner Meinung neben der Prüfung mit der Zunge die mikroskopische Untersuchung der Hefe am sichersten, im Uebrigen werden zur Bestimmung des Alkohols, Extracts etc. die bekannten Methoden angegeben.

Berlin, 17. Januar 1878.

### 29. R. Gerstl, aus London, den 15. Januar.

In der jüngsten Sitzung der Chemischen Gesellschaft, 20. Dec., hörten wir die folgenden Mittheilungen:

Armstrong und Matthews, „Bromabkömmlinge des Camphors“. Bromcamphor, dargestellt durch vorsichtiges Zusetzen von Brom zu Camphor im Wasserbad und Zersetzen des gebildeten Dibromides, wird leicht zerlegt durch Reagentien, welche Camphor in Cymol überführen. Mit Salpetersäure behandelt, entsteht Camphorsäure und ein schön krystallinischer, bisher nicht weiter untersuchter Körper. Beim Vermischen von zwei Thl. Brom mit einem Thl. Camphor und Erwärmen im Wasserbade entstehen farblose Prismen von Dibrom-