

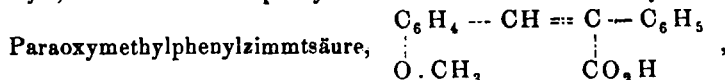
gedampft, so scheiden sich zuerst Krystalle von Kochsalz und dann eine ölige Flüssigkeit ab, welche durch Destilliren mit Aether gereinigt werden kann und einen süßen Geschmack und die Zusammensetzung  $C_6H_{10}O_2$  besitzt.

### 53. H. Schiff, aus Florenz, 1. Januar 1880.

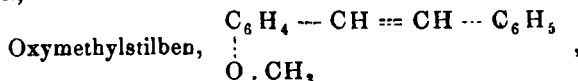
Wird nach G. Pappasogli (Gazz. chim.) eine kleine Menge eines Nickelsalzes in wenig Cyankalium gelöst und in diese Lösung ein Zinkstreif gebracht, so tritt Gasentwicklung ein, der Zinkstreif bedeckt sich mit einem schwarzen Ueberzug von metallischem Nickel und um denselben bildet sich die rothe Lösung einer Nickelverbindung, welche der Autor nicht isoliren konnte. Die Färbung verschwindet allmählig, schneller beim Erwärmen. Kobaltsalze geben diese Färbung nicht und die Gegenwart einer grösseren Menge eines Kobaltsalzes verhindert nicht, dass die Reaction selbst noch mit sehr geringen Mengen von Nickelsalz eintrete. Das Zink scheint bei der Bildung der rothen Verbindung nur in so fern betheilig zu sein, als es eine Quelle für nasgirenden Wasserstoff abgibt. Senkt man die Platinelektroden eines Bunsen'schen Elements in die Lösung des Kaliumnickelcyanürs, so tritt dieselbe charakteristische, rothe Färbung am negativen Pol auf. Lässt man einen Wasserstoffstrom durch die Cyanürlösung streifen, so tritt die Färbung nicht ein.

A. Volta (Gazz. chim.) bestätigt bereits früher Bekanntes über die Wirkung von Ozon auf einige Metalle, so dass feuchtes Ozon mit Silber Superoxyd erzeuge, trockenes aber nicht darauf einwirke. Auf Gold, Platin und Palladium wirkt weder feuchtes noch trockenes Ozon. Sind letztere beiden Metalle mit Wasserstoff beladen, so wird dieser rasch zu Wasser oxydirt. Bei Einwirkung von Ozon auf Quecksilber findet Oxydbildung und zugleich Abplattung des Meniskus statt; nach einigen Minuten kommt aber der Meniskus wieder zum Vorschein.

A. Ogliastro (Gazz. chim.) hat durch Erhitzen von 17 Th. Anisaldehyd, 20 Th. Natriumphenylacetat und 70 Th. Acetanhydrid die



dargestellt, welche durch Verlust von Kohlensäure theilweise in



übergeht.

Die Säure schmilzt bei  $188-189^{\circ}$  und geht oberhalb dieser Temperatur in Oxymethylstilben über. Letzteres schmilzt bei  $136^{\circ}$  und

destillirt unverändert; es krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen, glimmerglänzenden Blättchen, welche in warmer, verdünnter Soda-lösung nicht löslich sind und hierdurch von der Säure getrennt werden können. Letztere krystallisirt bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung in farblosen Prismen, welche kaum in Wasser, leicht in Aether und in Alkohol löslich sind.

Wird Benzaldehyd mit Natriumparatoluylat und Acetanhydrid erhitzt, so findet keine Einwirkung statt.

M. Giunti (Gazz. chim.) hat in Fledermausexcrementen, welche sich in einer Höhle bei Castrovillari (Calabrien) massenhaft angesammelt haben, etwa 46 pCt. Asche und in letzterer etwa 0.8 pCt. Kupferoxyd gefunden. Daraufhin hat er auch Kupferoxyd in der Asche der Fledermäuse selbst und in vielen denselben zur Nahrung dienenden Insekten aufgefunden und quantitativ bestimmt. In Fledermäusen, Stacheligeln, Eidechsen, Nacktschnecken und in verschiedenen Käfern wurde ein Gehalt von Kupferoxyd von 0,02 bis 0,08 pCt. der Asche gefunden. Das Kupfer scheint hiernach im Thierreich viel verbreiteter zu sein als man bisher annahm. In der Abhandlung ist die Methode zur Abscheidung des Kupferoxyds angegeben, aber es ist nicht daraus ersichtlich, dass bezüglich der angewandten Gefässe und Reagentien Controlversuche angestellt worden seien.

$\alpha$ -Aethylbromnaphtol,  $C_{10}H_6Br \dots O \dots C_2H_5$ , krystallisirt nach C. Marcheti (Gazz. chim.) in grossen, bei  $48^\circ$  schmelzenden Prismen, welche nicht in Wasser, aber sehr leicht in Aether und in Schwefelkohlenstoff löslich sind. Der entsprechende Methyläther ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei  $265^\circ$  siedet und auch bei  $-10^\circ$  nicht erstarrt. Das damit isomere  $\beta$ -Naphtolderivat kann aus Aether in kleinen Blättchen erhalten werden, welche bei  $70^\circ$  schmelzen und bei  $294^\circ$  sieden, aber schon mit Wasserdämpfen destillirbar sind. Es besitzt Ananasgeruch, während das  $\alpha$ -Derivat geruchlos ist.

P. Spica (Gazz. chim.) hat Benzylcyanür und das durch Schwefelwasserstoff daraus entstehende Phenacetothiamid,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH_2$ , in warmer, alkoholischer Lösung durch Zink und Salzsäure reducirt und bei Verarbeitung der Rohprodukte nahezu dieselben Verbindungen erhalten, nämlich die Chlorhydrate von Ammoniak und von Mono-, Di- und Triphenäthylamin, letzteres übrigens nur bei Reduction des Benzylcyanürs. Für das Chlorhydrat der primären Base wurde der Schmelzpunkt  $260^\circ$  und für dasjenige der secundären  $216-217^\circ$  bestätigt.

Das Chlorhydrat der tertiären Base schmilzt bei  $137-138^\circ$ . Ein früher von Spica und Colombo (1875) bei Reduction des Phenacetothiamids erhaltenes und bei  $230^\circ$  schmelzendes Chlorhydrat erwies sich als ein Gemenge der Chlorhydrate der primären und secundären Base. Aus der wässrigen Lösung dieses Gemenges wird durch

Platinchlorid nur das primäre Chloroplatinat gefällt, während das secundäre in Lösung bleibt. Ausser den Chlorhydraten sind auch die Chloroplatinate der drei Basen analysirt und die Basen im freien Zustande dargestellt worden.

Monophenäthylamin,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ , ist eine stark alkalisch reagirende, unangenehm riechende, farblose Flüssigkeit, welche auch in Wasser ziemlich löslich und specifisch leichter als dieses ist. Es kocht bei  $163^\circ$  (bei 758 mm) und verwandelt sich an der Luft in krystallinisches Carbonat. Hiermit stimmen die früheren Angaben von Fileti und erklären sich zum Theil auch diejenigen von Bernthsen.

Diphenäthylamin,  $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2NH$ , ist ebenfalls flüssig und destillirt beim Atmosphärendruck oberhalb  $360^\circ$ , bei 603 mm bei  $335\text{--}337^\circ$ . Es ist etwas schwerer als Wasser, darin sehr wenig löslich und die Lösung ist nur schwach alkalisch, auch scheint es die Kohlensäure der Luft nicht anzuziehen.

Triphenäthylamin,  $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3N$ , ist ein in Wasser kaum lösliches Oel. Die weingeistige Lösung hat eine ausgesprochen alkalische Reaction.

Phenäthylharnstoff,  $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , aus dem Chlorhydrat mittelst Kaliumcyanat dargestellt, krystallisirt in bei  $112^\circ$  schmelzenden, langen, farblosen Nadeln.

Diphenäthylharnstoff,  $H_2N \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ , mittelst des Chlorhydrats des Diphenäthylamins dargestellt, bildet lange, dünne, bei  $108\text{--}109^\circ$  schmelzende Nadeln.

Hat man eine organische Substanz mittelst ein und derselben kleinen Portion gleichzeitig auf Schwefel, Stickstoff und Halogen zu prüfen, so löst man nach P. Spica die Kaliumschmelze in wenig Wasser, prüft einen Tropfen auf Silberblech auf Sulfür und eine andere kleine Portion mittelst der Berlinerblaubildung auf Stickstoff. Bei Abwesenheit beider kann direct mittelst Silbernitrat auf Halogen geprüft werden. Im andern Falle erhitzt man mit etwa dem halben Volum Schwefelsäure ein bis zwei Minuten lang. Wie directe Versuche gezeigt haben, werden hierbei Schwefelwasserstoff und Blausäure vollständig entfernt, nicht aber die Wasserstoffsäuren der Halogene, welche auch nach fünf Minuten langem Erhitzen noch nachweisbar waren.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Es mag bei dieser Gelegenheit bemerkt werden, dass zuweilen im Handel ein Kalium vorkommt, welches geringe Mengen von Kaliumsulfür enthält. Solches Kalium zeigt bei frischem Anschnitt eine mehr ins Bläuliche ziehende Farbe, entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoff und mit dem Pistill auf Quecksilber gedrückt schwärzt es dessen Oberfläche, ohne dass sogleich unter Entzündung Amalgambildung stattfindet, wie dies bei reinem Kalium der Fall ist. Zur Bildung von Amalgam erfordert solches Kalium, wie Natrium, eine vorläufige Erwärmung des Quecksilbers.

G. Bertoni (*Gazz. chim.*) stellt Hydroxylamin dar, indem er das Produkt der Einwirkung von Nitrat, Zinn und Salzsäure mittelst Bleioxyd oder Bleiweis von Zinn und Salzsäure befreit, nach mehrtägiger Einwirkung das in der Flüssigkeit enthaltene Chlorblei durch Schwefelwasserstoff zersetzt und aus der beim Eindunsten bleibenden Salzmasse das Hydroxylamin nach der Angabe von Lossen aussieht. — Werden verdünnte Lösungen von Hydroxylaminsalz durch Kaliumpermanganat oder durch Chromsäure oxydirt, so entwickelt sich Stickstoff und etwas Stickoxydulgas und die neutralisirte Lösung enthält Nitrit und Nitrat. Wird die Oxydation in alkalischer Lösung vorgenommen, so bildet sich relativ mehr Nitrit. Die Oxyde der edlen Metalle werden durch Hydroxylamin leicht reducirt, ebenfalls unter Bildung von salpetriger Säure. Auch die rothen Blutkörperchen werden durch die Base desoxydirt und sie wirkt deshalb auf den Organismus als heftiges Gift.

F. Selmi (*Accad. Lincei* (3) Vol. 3) bespricht die Darstellung arsenfreier Schwefelsäure und die Schwierigkeiten, welche sich der vollständigen Reinigung derselben durch Schwefelwasserstoff oder durch Oxydationsmittel entgegen stellen. Eine vorläufig gereinigte Säure kann leicht vollständig von Arsen befreit werden, wenn man die mit dem halben Volum Wasser verdünnte Säure unter Zusatz von etwas Chlorblei destillirt. Alles Arsen geht dann mit den ersten Destillaten als Chlorarsen über und in solcher Weise können auch noch Spuren von Arsen in der Schwefelsäure erkannt werden.

Terpentinöl löst nach F. Selmi die glasige arsenige Säure, nicht aber die porzellanartige; auch in Benzol und in Petroläther ist diese letztere kaum löslich; löslicher ist sie in Methylalkohol, Amylalkohol, Aether und Chloroform. Aether entzieht der gesättigten, wässerigen Lösung der arsenigen Säure etwa 1 mg für je 15 ccm Aether. Weniger entzieht er der mit Salzsäure und fast gar nichts der mit Schwefelsäure oder Weinsäure angesäuerten, wässerigen Lösung.

Die Wasserstoffentwicklung aus Zink und Schwefelsäure wird nach F. Selmi (*l. c.* Vol. 4) beschleunigt, wenn man unter sonst gleichen Verhältnissen etwas von den Sulfaten von Magnesium, Mangan oder Eisen zufügt. Die Sulfate von Kalium, Natrium und Aluminium bewirken dagegen eine weniger energische Gasentwicklung. Die hierbei angewandten Substanzen waren alle chemisch rein.

F. Selmi (*l. c.* Vol. 4) giebt nun eine etwas eingehendere Mittheilung über die bei der Fäulniss von Eieralbumin auftretenden alkaloidartigen Körper. Er beschreibt das zur Abscheidung benutzte Verfahren und bespricht die flüchtigen Nebenprodukte; er giebt die Reactionen der abgeschiedenen Körper, sowie Abbildungen der Krystallformen der Chlorhydrate und der Verbindungen mit jodirtem Jodwasserstoff. Die Chlorhydrate wirken auf Frösche in hohem Grade

giftig, ähnlich wie Curare. Analytische Daten sind nicht mitgeteilt es sind aber Operationen zur Darstellung in grösserem Maasstabe im Gange. — Die alkaloïdartigen Körper sind verschieden, je nachdem die Fäulniss des Eiweisses stattfindet. Im letzteren Falle bildet sich als flüchtige Base fast nur Ammoniak, während bei Luftzutritt auch noch flüchtige Aminbasen entstehen. Werden die alkaloïdartigen Körper mit kaustischen Alkalien behandelt, so entwickelt sich Ammoniak und es bildet sich eine Substanz von intensivem Coniingeruch. Letzterer Körper ist destillirbar und reducirt das phosphormolybdänsaure Ammoniak; er entsteht in grösserer Menge nach Einwirkung von Oxydationsmitteln und nachherigem Zusatz von Alkali. Bei etwas energischer wirkenden Oxydationen bilden sich flüchtige Fettsäuren.

L. Ricciardi (Agric. ital. Vol. 5) veröffentlicht auf Grund vielfach von ihm ausgeführter Analysen eine Reihe von Bemerkungen über den Tabacksbau in Italien. Es findet sich darin auch eine Zusammenstellung der Aschengehalte der italienischen Cigarrensorten und der in diesen Aschen enthaltenen Mengen von Kaliumcarbonat, letzteres als Maass für die Verbrennlichkeit. Während die Aschengehalte zwischen 18 und 22 pCt. variiren, zeigen die Gehalte an Kaliumcarbonat Differenzen zwischen 7 und 18 pCt. der Asche.

**54. W. Michler, aus Zürich, den 7. Januar 1880.**

Sitzung der chemischen Gesellschaft am 1. Decbr. 1879.

Hr. R. Bindschedler aus Basel macht folgende vorläufige Mittheilungen über eine Arbeit, welche er unternommen hat in der Absicht, die Safraninbildung zu studiren.

Nach Hofmann und Geiger entsteht Safranin durch Oxydation von Orthoamidoazotoluol. Nietzki erhielt Safranin durch Erhitzen einer weingeistigen Lösung von Orthoamidoazotoluol mit Anilinchlorhydrat auf 160°. Nach Witt bildet sich bei dieser Reaction Paradiamidotoluol als Nebenprodukt. Nach meinen Erfahrungen giebt gerade das Paradiamidotoluol das beste Material für hohe Safraninausbeute.

Oxydirt man mit Kaliumchromat eine kochende verdünnte Lösung von 1 Mol. salzsaurem Paradiamidotoluol und 2 Mol. salzsaurem Ortho- oder Paratoluidin, so erhält man nach Absättigen mit Natriumcarbonat und Filtriren eine sehr intensiv gefärbte Safraninlösung. Substituiert man in diesem Oxydationsprocesse das Toluidin durch Anilin, so erhält man ebenfalls Safranin, wahrscheinlich ein dem Hofmann und Geiger'schen homologes Safranin.