

Hier haben wir also deutliche Unterschiede in dem Verhalten der geprüften Bleche, und Unterschiede, welche bedeutungsvoll für die Werthschätzung als Bedachungsmaterial erscheinen. Ein Dach ist in der Regel nicht der mechanischen Abnutzung ausgesetzt, sondern der chemischen Corrosion durch die Atmosphärien, und dasjenige Material wird das beste sein, welches am längsten Schutz vor eindringenden Nässe gewährt. Es leuchtet nun sofort ein, dass bei ziemlich gleicher quantitativer Corrosion dasjenige Dachblech, welches in der ganzen Fläche gleichmässig corrodirt wird, demjenigen vorzuziehen ist, welches an einzelnen Punkten schnell nach der Tiefe angefressen wird, wie es besonders beim Messing und danach bei den (in Salzsäure) rothbleibenden Kupferblechen beobachtet wurde; denn sobald nur ein Hundertstel der Fläche durchgefressen ist, ist das Dach schadhaf, wie gut auch die übrigen 99 Theile widerstanden haben mögen.

Andere Rücksichten, als bei Bedachung von Gebäuden, sind beim Beschlag von Holzschiffen zu nehmen, letzterer hat vornehmlich die Schiffsfläche gegen Ansatz von Conchilien und gegen die Angriffe der Bohrmuschel zu schützen. Beide Zwecke werden noch erreicht, wenn der Metallbeschlag schon feinporig durchlöchert ist, und hat das Messing vor Kupfer den Vorzug der grösseren Billigkeit, wie der grösseren chemischen Widerstandsfähigkeit.

Referate.

Anorganische Chemie.

Ueber Diffusion von Salzen in wässriger Lösung von J. H. Long (*Ann. Phys. Chem.* 1880, 613). Zu den Versuchen wurde ein Apparat construirt, der eine Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit zu jeder Zeit möglich machte und die Diffusion in einer Flüssigkeit von gleichbleibender Concentration stattfinden liess. Das Wasser tropft aus einer Mariotte'schen Flasche in eine viermal gebogene Röhre. Die dritte Biegung, welche in das mit der Salzlösung gefüllte Becherglas taucht, öffnet sich nach unten in eine kurze, angeschmolzene Röhre. An dieser Stelle findet die Diffusion statt. Färbt man das Wasser schwach mit Indigo, so sieht man über dieser Röhre die scharf abgegrenzte Berührungsfläche, die um so höher liegt, je concentrirter die Salzlösung ist. Dies erklärt, warum die Geschwindigkeit der Diffusion rascher zunimmt, als die Concentration steigt, da

bei hochstehender Berührungsfläche wahrscheinlich auch eine mechanische Ueberführung von Salztheilchen stattfindet; bei verdünnten Lösungen schwindet die scharfe Abgrenzung allmählich. Die Concentration wie die Strömungsgeschwindigkeit müssen zwischen ziemlich engen Grenzen gehalten werden. Verwendet wurden normale, 2fach normale, $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{4}$ normale Lösungen; die Geschwindigkeit betrug 40 ccm in der Stunde, die Temperatur 14—16°. Die Versuche wurden erst vom dritten Tage an registriert, da erst nach mindestens 24 Stunden eine constante, wirkliche Diffusion eintrat und mechanische Ueberführung von Salztheilchen aufhörte. Die Versuchsdauer betrug gewöhnlich mehrere Tage. Die Chloride, Bromide, Jodide wurden mittelst $\frac{1}{10}$ Silberlösung titrimetrisch bestimmt, die Nitrate nach der Marx'schen Methode mit Indigolösung, die Sulfate mittelst Chlorbarium gewichtsanalytisch. Mit den erhaltenen Zahlen stimmen die Graham's, nach den vorliegenden Versuchsbedingungen umgerechnet, für die Chloride, Bromide, Jodide und einige Nitrate überein; für die meisten Nitrate und die Sulfate fand Graham niedrigere Werthe, da die von ihm gewählte Versuchsdauer eine längere war. Durch Division der gefundenen Werthe durch die Molekulargewichte wurden folgende Zahlen erhalten:

K Cl	803	Ca Cl ₂	429	K J	823	Sr N ₂ O ₆	552
NH ₄ Cl	689	Mg Cl ₂	392	Na J	672	(NH ₄) ₂ SO ₄	724
Na Cl	600	Ca Cl ₂	306	NH ₄ NO ₂	680	Na ₂ SO ₄	678
Li Cl	541	Ni Cl ₂	304	K NO ₃	607	Mg SO ₄	348
K Cy	767	K Br	811	Na NO ₃	524	Zn SO ₄	332
Ba Cl ₂	450	NH ₄ Br	629	Li NO ₃	512	Cu SO ₄	316
Sr Cl ₂	432	Na Br	509	Ba (NO ₃) ₂	656	Mn SO ₄	298.

Sowohl innerhalb dieser Tabelle selbst, als auch bei einer Vergleichung der Diffusion mit andern physikalischen Vorgängen lassen sich bestimmte Beziehungen erkennen. Die Chloride der Alkalien z. B. stehen in derselben Reihenfolge in Bezug auf ihre Molekularvolumina, Diffusionsgeschwindigkeiten, Leitungsvermögen und Wärmeabsorption, ähnlich die Bromide und Jodide. Die Halogensalze des Kaliums zeigen gleiches Verhalten bei der Diffusion und der elektrischen Leitung. Bei den Chloriden der Bariumgruppe ist die Reihenfolge in Bezug auf Diffusion und Leitungsvermögen dieselbe; auch bei einigen Sulfaten, wie des Zinks, Magnesiums, Kupfers. Schwefels. Natron und schwefels. Ammoniak besitzen etwa doppelt so grosses Leitungs- und Diffusionsvermögen, als die andern Sulfate. Dass Diffusionsgeschwindigkeit und Leitungsvermögen mit der Temperatur zunehmen, dass (nach Graham) mit steigender Concentration die Diffusion und das Leitungsver-

mögen abnimmt, bietet weitere Analogien zwischen den genannten Vorgängen. In dem einen Falle ist die Anzahl der Molekeln, in dem andern die durch dieselben fortgepflanzte Bewegung, das in Betracht kommende Moment, dass sie gewisse Beziehungen zeigen, ist daher keineswegs auffallend.

Schotten.

Ueber die Dampfdichte des Jods bei hohen Temperaturen von J. M. Crafts und F. Meyer (*Compt. rend.* 90, 690—692). Ist von den Verfassern selbst mitgetheilt (*Berichte XIII*, 561).

Ueber das Verhältniss der Molekulargewichte von Substanzen zu den specifischen Gewichten derselben im flüssigen Zustande von T. E. Thorpe, Fortsetzung (*Chem. soc.* 1880, I, 189), lässt sich im Auszug nicht wiedergeben.

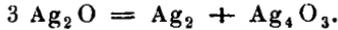
Schotten.

Notizen über Löslichkeit von D. B. Dott (*Chem. News* 180, 165). Lösung besteht darin, dass die Moleküle einer Flüssigkeit in die molekularen Zwischenräume einer andern Flüssigkeit eindringen. Feste und gasförmige Körper müssen vor der Lösung durch den Contact mit der Flüssigkeit in den flüssigen Zustand übergehen; eine gesättigte Lösung hat die Fähigkeit verloren, andere Körper zu verflüssigen. Der Grund, dass amorphe, wasserfreie Substanzen so viel leichter löslich sein können als dieselben Substanzen im krystallinischen wasserhaltigen Zustand, liegt nicht in der Abwesenheit oder Anwesenheit des Wassers; vielmehr suchen im amorphen Zustande die beigemengten, nicht krystallisationsfähigen Colloidkörper andere Körper in demselben Zustande zurückzuhalten und verzögern so die Krystallisation. Bei Löslichkeitsbestimmungen ist daher die Methode der Digestion der des Abkühlens warmer Lösungen vorzuziehen. — Mit der Theorie eines zweifachen, flüssigen Zustandes stimmt die Thatsache überein, dass häufig dieselben Salzlösungen, wenn sie auf verschiedene Weise dargestellt werden, eine verschiedene Geschwindigkeit der Dialyse zeigen.

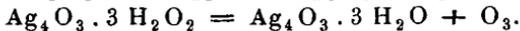
Schotten.

Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds auf Silberoxyd und auf metallisches Silber von Berthelot (*Compt. rend.* 90, 572—577). Bekanntlich sollen Silberoxyd und Wasserstoffsperoxyd in der Weise auf einander wirken, dass metallisches Silber und Wasser entstehen und wird dieser Process auf Contactwirkung beruhend angenommen. Hr. Berthelot hat dagegen gefunden, dass auf Zusatz von Silberoxyd zu einer Wasserstoffsperoxydlösung nur so viel Sauerstoff sich entwickelt, als dem Wasserstoffsperoxyd allein entspricht und dass, gleichgiltig wie gross die Menge des zugesetzten Silberoxyds war, stets die Gesamtmenge des Wasserstoffsperoxyds zu Wasser zersetzt wird. Andererseits bildet sich metallisches Silber, jedoch, selbst wenn die Quantität des Silberoxyds geringer war, als dem H_2O_2 entspricht, immer nur zum Theil und zwar genau $\frac{1}{3}$ der dem Wasserstoffsperoxyd entsprechenden Silbermenge. Kocht man das Gemenge

von Silber und Silberoxyden mit verdünnten Säuren, am besten Schwefelsäure, so entwickelt sich jetzt die dem entstandenen Silbermetall äquivalente Sauerstoffmenge und es lösen sich die Silberoxyde auf. Hr. Berthelot betrachtet daher die Zersetzung des Silberoxyds nach folgender Gleichung vor sich gehend:



Dieses Silbersuperoxyd (nach Berthelot, welcher sich der Aequivalentgewichte bedient, Silbersesquioxyd) sieht man in der That als schwarze Flocken, wahrscheinlich als Hydrat, neben dem braunen Silberoxyd und neben den grauen Körnchen metallischen Silbers. Es zersetzt sich sehr leicht beim Erwärmen, namentlich mit Säuren, in Silberoxyd und Sauerstoff, ebenso beim Trocknen, schon bei gewöhnlicher Temperatur. Dasselbe Superoxyd entsteht nach Berthelot wahrscheinlich bei der Einwirkung von Ozon auf feuchtes Silber. — Dass schon eine kleine Menge Silberoxyd grosse Mengen von Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen vermag, erklärt Berthelot dadurch, dass sich zunächst eine Verbindung von Silbersuperoxyd mit Wasserstoffsuperoxyd bildet, dass diese sich zu Silbersuperoxydhydrat zersetzt, um nun von neuem die Wasserstoffsuperoxydverbindung zu liefern u. s. w.

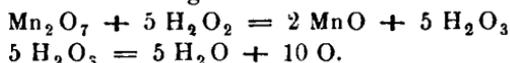


Man kann auch diese Silberwasserstoffsuperoxydverbindung beobachten, wenn man Silbernitrat und Wasserstoffsuperoxyd bei circa 0° mischt und tropfenweise Alkali hinzufügt. Es entsteht zunächst ohne Gasentwicklung ein brauner Niederschlag, nach wenigen Secunden braust die Masse auf und unter Sauerstoffentwicklung wird der braune Niederschlag schwarz. Eine Wärmeentwicklung findet bei der Bildung des Silbersuperoxyds nicht statt. Die gefundene Wärmeentwicklung bei der Reaktion ist genau dieselbe wie die bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds für sich beobachtete. — Endlich erklärt Berthelot die durch fein vertheiltes Silber erfolgende Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds als beruhend auf vorheriger, theilweiser Bildung von Silbersuperoxyd. Mit verdünnter Schwefelsäure ausgekochtes Silberpulver, welches an die Säure nichts mehr abgab, verlor, nachdem es zur Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd gedient hatte, bei nachherigem Auskochen mit verdünnter Säure wiederum an Gewicht.

Pinner.

Ueber die Zersetzung des Kaliumpermanganats durch Wasserstoffsuperoxyd von Berthelot (*Compt. rend.* 90, 656—660). Diese Zersetzung soll nach Verfasser in der Weise vor sich gehen, dass zunächst sehr unbeständiges Wasserstofftrioxyd H_2O_3 sich bildet, welches bei gewöhnlicher Temperatur in Sauerstoff und Wasser sich zersetzt. Als Beweis wird die schon von Thenard beobachtete Thatsache angeführt, dass beim Vermischen einer angesäuerten Lösung von Kalium-

permanganat und Wasserstoffsperoxyd bei -12° sofort eine Entfärbung, aber keine Gasentwicklung statthat. Die Reaktion würde demnach nach der Gleichung verlaufen

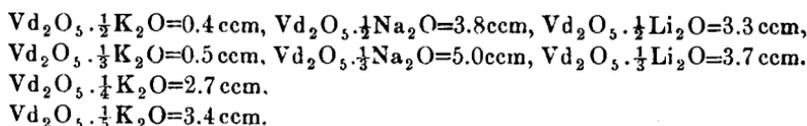


Pinner.

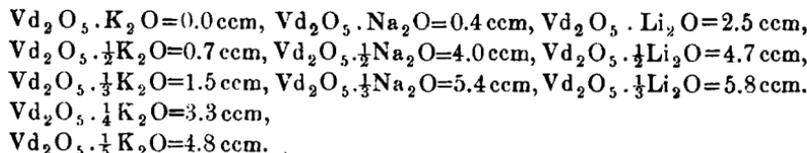
Ueber Silbertrioxyd von Berthelot (*Compt. rend. 90, 653—656*). Die bei der Elektrolyse einer Lösung von Silbernitrat sich ausscheidenden Krystalle, schwarze, dicke, gestreifte, metallisch glänzende Nadeln, haben nach Berthelot die Zusammensetzung $4 \text{Ag}_2\text{O}_3 + 2 \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Die Krystalle zersetzen sich beim Liegen unter Sauerstoffentwicklung, indem sie allmählich zu einem schwarzen, amorphen Pulver zerfallen. Beim Anwärmen auf 103° zersetzen sie sich explosionsartig unter starker Wärmeentwicklung zu Silberoxyd. Die bisherigen Untersuchungen dieser von Ritter 1804 zuerst beobachteten Verbindung haben kein exaktes Resultat geliefert, weil man immer ein mehr oder minder zersetztes Produkt in Händen hatte.

Pinner.

Ueber eine neue Eigenthümlichkeit der Vanadate von P. Hautefeuille (*Compt. rend. 90, 744*). Die sauren Vanadate des Kaliums, Natriums und Lithiums zeigen beim Erstarren an der Luft die Eigenthümlichkeit zu spratzen. Sie absorbiren, etwa wie geschmolzenes Silber, Sauerstoff aus der Luft, den sie beim Erstarren wieder entlassen. Die Menge des entwickelten Gases beträgt, bezogen auf je ein Gramm Vanadinsäure bei



Bei der Darstellung der sauren krystallisirten Salze aus Vanadinsäure und den Carbonaten der erwähnten Alkalien entwickelt sich ebenfalls Sauerstoff und zwar in folgendem Verhältniss auf je 1 g Säure:



Auf die theoretischen Ableitungen muss verwiesen werden.

Pinner.

Essbare Erde aus Japan von E. G. Love (*Chem. News 41, 187*). Diese Erde ist ähnlich denen, welche in Java und in Lappland gegessen werden, ein zarter, nach Abzug des Wassers zu 90 pCt. aus Kieselsäure und Alaunerde bestehender Thon.

Mylius.

Ueber den Sublimationspunkt des metallischen Arsens von Ewing G. M. Conechy (*Chem. News* 41, 189). Arsen beginnt zu sublimiren bei einer Temperatur zwischen $446-457^{\circ}$, d. h. einem Wärmegrad über dem Schmelzpunkt des Zinkjodids und unter dem des Silberchlorids.

Mylius.

Künstliche Darstellung eines krystallisirten Eisenarseniats von A. Verneuil und Léon Bourgeois (*Bull. soc. chim.* 33, 151). *S. Berichte XIII, 570.*

Ueber die Bestimmung hoher Temperaturen von H. Sainte-Claire Deville und L. Troost (*Compt. rend.* 90, 773—778). Verfasser geben die Zahlen an, welche sie bei der Bestimmung der Siedetemperatur des Zinks im Jahre 1863 gefunden haben. Diese Zahlen schwankten je nach dem Gase, welches zum Thermometer verwendet wurde, und waren

bei Anwendung von Luft im Mittel 940° ,

bei Anwendung von Wasserstoff 920° ,

bei Anwendung von Kohlensäure 1070° ,

so dass also bei dieser Temperatur schon eine Dissociation der Kohlensäure einzutreten scheint. — Bekanntlich haben die Verfasser früher die Siedetemperatur des Zinks unter Anwendung des Joddampfes als Thermometer und unter der Voraussetzung, dass das Jod sich gleichmässig ausdehnt, zu 1040° bestimmt. Dagegen sind die Dampfdichtebestimmungen des Schwefels und des Phosphors, ebenso diejenigen Dichtebestimmungen, welche bei höherer als der Siedetemperatur des Zinks ausgeführt worden sind, mittels eines Luftthermometers ausgeführt worden.

Pinner.

Ueber Chromsulfür und Chromselenür von H. Moissan (*Compt. rend.* 90, 817). Das Chromsulfür, CrS , wird erhalten, wenn Chromsulfid, Cr_2S_3 , dargestellt durch Erhitzen von nicht geglühtem Chromoxyd oder von Chromchlorid in Schwefelwasserstoff, im Wasserstoffstrom stark geglüht wird. Es ist ein schwarzes Pulver, welches leicht zu Chromoxyd verglimmt, durch Chlor in Chromchlorid übergeführt, von Säuren aber schwer angegriffen wird. Es vereinigt sich mit Schwefelalkalien. Wird es nämlich zu geschmolzenem Schwefelkalium gesetzt, so erhält man beim Aufnehmen der Schmelze in Wasser ein rothes Krystallpulver, welches nur in einer Lösung von Schwefelalkali beständig ist, durch reines Wasser dagegen sich in seine Componenten zerlegt.

Chromselenid, Cr_2Se_3 , entsteht beim Erhitzen von Chromchlorid im Selenwasserstoffstrom als schwarze, sehr leicht zu Chromoxyd verglimmende Masse, ferner beim Erhitzen von nicht geglühtem Chromoxyd in mittelst Wasserstoff oder Stickstoff zugeführtem Seldampf als kastaniebraunes, ziemlich schwer durch Säuren angreif-

bares Pulver. — Beim Glühen im Wasserstoffstrom geht es in Chromselenür, CrSe , über, ein schwarzes, sehr leicht verglimmendes und leicht von Chlor angreifbares Pulver.

Pinner

Organische Chemie.

Ueber Silberperthiocyanat von R. W. Atkinson (*Chem. soc. 1880, I, 226*). Der aus einer Lösung von Persulfocyan säure mit Silbernitrat gefällte Niederschlag enthält neben Silberperthiocyanat desto mehr Schwefelsilber, in je grösserem Ueberschuss das Silbernitrat zugesetzt wird. Bei dieser Zersetzung soll, ebenso wie beim Kochen von $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3$ mit Wasser, neben Schwefelsilber ein Körper $\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2$ entstehen, der aber noch nicht gefunden wurde und möglicher Weise mit der Salpetersäure in Kohlensäure, Stickstoff und Schwefelsäure zerfällt.

Schotten.

Ueber einige Eigenschaften der Mischungen von Cyanmethyl mit gewöhnlichem und mit Methylalkohol von Camille Vincent und Delachanal (*Compt. rend. 90, 747*). Verf. haben bereits früher gefunden, dass Mischungen von Weingeist und Cyanmethyl niedriger sieden als jeder der beiden Bestandtheile und haben jetzt die Siedepunkte solcher Mischungen, welche 10, 20 u. s. w. bis 90 pCt. Cyanmethyl enthielten, ebenso die spec. Gew. dieser Mischungen bestimmt. Es sei hier nur hervorgehoben, dass, während reines Cyanmethyl bei 81.6° siedet, die niedrigste Siedetemperatur, nämlich 72.6° , für eine Mischung von 44 pCt. Cyanmethyl und 56 pCt. Weingeist, d. h. bei der Mischung gleicher Moleküle, beobachtet wurde. In gleicher Weise wurden die Siedepunkte verschiedener Mischungen von Cyanmethyl und Holzgeist (aus dem Citrat dargestellt, Sdp. 64.8°), ebenso die spec. Gew. bestimmt. Die niedrigste Siedetemperatur wurde bei einer Mischung von 80 pCt. Holzgeist und 20 pCt. Cyanmethyl (63.7°) beobachtet. Um aus mit Weingeist vermischem Cyanmethyl das Cyanid in reinem Zustande darzustellen, schlagen Verf. vor, das Gemisch wiederholt über Chlorcalcium aus dem Wasserbade abzudestilliren und die letzten Reste von Weingeist durch Destillation über etwas Phosphorsäureanhydrid zu entfernen.

Pinner.

Ueber eine Darstellungsmethode von Acetal von R. Engel und Girard (*Compt. rend. 90, 692—694*). Beim Durchleiten von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff durch eine Mischung von Weingeist und Aldehyd entsteht in reichlicher Menge Acetal.

Pinner.

Elektrolyse der Malonsäure von E. Bourgoïn (*Compt. rend. 90, 608—611*). Bei der Elektrolyse der freien Malonsäure entwickelt

sich am positiven Pol fast nur Sauerstoff mit einer geringen Menge Kohlensäure, weil hier die Malonsäure wie irgend eine Mineralsäure fungirt. Bei der Elektrolyse des malonsauren Natriums entwickelt sich ein Gemenge von Sauerstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd. Die Elektrolyse der Malonsäure war unternommen worden, um möglicher Weise Methylen zu erhalten. 1 Th. Wasser löst bei 15° 1.3937 Th. Malonsäure.

Pinner.

Ueber methylirte Dioxäthylenamine von H. F. Morley (*Chem. soc. 1880, I, 232*). Die Abhandlung ist schon in diesen Berichten XIII, 222 veröffentlicht worden.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf einige Phenolaldehyde von P. Barbier (*Bull. soc. chim. 33, 52*). Ist bereits enthalten in den *Compt. rend. 90, 37* (s. diese *Berichte XIII, 435*).

Ueber die Stellungen α und β im Naphtalin von F. Reverdin und E. Nölting (*Bull. soc. chim. 33, 107*).

Ueber Isophtalophenon von E. Ador (*Bull. soc. chim. 33, 56* (s. diese *Berichte XIII, 320*).

Ueber Phenylnaphtylcarbazol von C. Graebe und W. Knecht (*Ann. Chem. 202, 1—19*). Dem in den Berichten (XII, 341 und 2242) bereits Mitgetheilten wäre hier hinzuzufügen, dass beim Erhitzen des Phenylnaphtylcarbazols, $C_{16}H_{11}N$, mit $1\frac{1}{2}$ Th. Jodwasserstoffsäure und $\frac{1}{4}$ Th. Phosphor das Carbazolin, $C_{16}H_{15}N$, gebildet wird. Die Temperatur muss über 200° und unter 220° gehalten werden. Die ausgeschiedene Harzmasse wird mit lauwarmem Wasser ausgezogen, aus der wässerigen Lösung die Base mit Ammoniak gefällt und aus Weingeist umkrystallisirt. Sie bildet farblose, wenig in Wasser, sehr leicht in Weingeist lösliche Nadeln, ist in Salzsäure löslich, zersetzt sich aber damit beim Kochen; die Lösung giebt mit Platinchlorid einen orangegelben, unbeständigen Niederschlag, mit Eisenchlorid allmählich eine gelblich weisse Fällung. Das Jodhydrat, aus der reinen Base dargestellt, bildet farblose Nadeln. — Bei der Oxydation des Phenylnaphtylcarbazols mit Kaliumbichromat entsteht ausser dem bereits beschriebenen Chinon $C_{16}H_9O_2N$ ein stickstoffreies Chinon $C_{16}H_8O_3$ und etwas Phtalsäure. Das Gemenge beider Chinone wird mit verdünnter Sodalösung ausgezogen, wodurch das stickstofffreie Chinon in Lösung gebracht und aus dieser Lösung durch Einleiten von Kohlensäure wieder gefällt wird. Es krystallisirt aus Benzol in rothgelben Prismen, die in sehr hoher Temperatur unter Zersetzung schmelzen, schwer in Weingeist, ziemlich leicht in heissem Eisessig und Benzol sich lösen, in Alkalien und Alkalicarbonaten mit dunkelrother Farbe löslich sind und beim Sublimiren über glühenden Zinkstaub in $C_{16}H_{10}O$ übergehen. Diese Verbindung, welche bei ca. 300° schmelzende Blätt-

chen bildet, betrachten die Verfasser als Phenylennaphtylenoxyd,



Schmelzpunkt des Phenylnaphtylcarbazolchinons ist zu 307° angegeben.

Pinner.

Ueber Carbazol von C. Graebe (*Ann. Chem.* 202, 19—31). Das Carbazol verbindet sich beim Zusammenschmelzen mit $\frac{1}{2}$ Th. Kaliumhydrat mit diesem zu einer schon durch kaltes Wasser zersetzbaren Verbindung. Gerade diese Verbindung hat, da die Reinigung des Rohanthracens mittelst der Kalischmelze geschieht, zur Entdeckung des Carbazols geführt. Durch Erhitzen dieser Verbindung mit Jodmethyl u. s. w. kann man Methyl-, Aethyl- u. s. w. -Carbazol erhalten.

Methylcarbazol, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NCH}_3$, wird durch Erhitzen von Kaliumcarbazol mit Jodmethyl auf 170—190° dargestellt. Der in Wasser unlösliche Theil krystallisirt aus Weingeist in perlmutterglänzenden, weissen Blättchen oder Nadeln, schmilzt bei 87°, verbindet sich nicht mit Säuren und giebt mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure dieselbe Farbenreaktion wie Carbazol. Die Pikrinsäureverbindung bildet in Weingeist reichlich lösliche, dunkelrothe, bei 141° schmelzende Nadeln. — Aethylcarbazol, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, wird durch Lösen in Aether gereinigt und bildet sehr leicht in heissem Weingeist und in Aether lösliche, bei 67—68° schmelzende Blättchen, deren Pikrinsäureverbindung in bei 97° schmelzenden, in Weingeist leicht löslichen, hellrothen Nadeln krystallisirt. — Aus Aethyl- oder Methylcarbazol durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor die entsprechenden Carbazolinverbindungen darzustellen, gelingt nicht, es entsteht lediglich Carbazolin selbst. Dagegen erhält man Aethylcarbazolin beim Erhitzen von Carbazolin mit Jodäthyl und etwas Weingeist auf 100°. Das Jodhydrat, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{HJ}$, krystallisirt in grossen, dicken Tafeln, die leicht in heissem Wasser sich lösen. Das Acetylcarbazolin, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, durch Erhitzen des Carbazolins mit Essigsäureanhydrid auf 100—120° erhalten, bildet weisse, bei 90° schmelzende, kaum in Wasser, äusserst leicht in Weingeist und Aether lösliche Nadeln.

Beim Nitriren des Carbazols entstehen verschiedene Verbindungen, von denen nur das Tetranitrocarbazol untersucht wurde. Dasselbe wurde durch allmähliches Eintragen von Carbazol in die dreissigfache Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1.49 und schliessliches Erhitzen auf dem Wasserbade bis zur klaren Lösung gewonnen. Mit Wasser gefällt und aus Eisessig umkrystallisirt, bildet es citronengelbe Nadeln, die in Weingeist, Aether und Benzol fast unlöslich sind, beim Kochen mit verdünnter Kalilauge, ohne sich zu lösen, rothbraun werden und

in die in Wasser und Weingeist unlösliche Kaliumverbindung $C_{12}H_4(NO_2)_4NK$ übergehen.

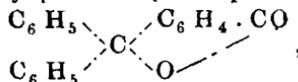
Beim Einleiten von Chlor in in Eisessig suspendirtes Carbazol färbt sich die Flüssigkeit nach einander blaugrün, hellgrün, gelb und schliesslich orange. Unterbricht man die Operation, sobald die Flüssigkeit hellgrün erscheint, so wird durch Wasserzusatz Trichlorcarbazol, $C_{12}H_8Cl_3N$, erhalten, welches aus Benzol in langen, grünlichen Nadeln krystallisirt, bei 180° schmilzt, leicht sublimirt, bei dem Siedepunkte des Schwefels etwa destillirt und sich durch längeres Erhitzen bis fast zum Kochen zersetzt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit hellgrüner Farbe, durch eine Spur Salpetersäure wird die Lösung smaragdgrün und verschwindet beim Erwärmen. Durch rauchende Salpetersäure wird es erst beim Kochen angegriffen, durch weingeistige Kalilauge nicht verändert. Mit Pikrinsäure giebt es eine bei 100° schmelzende, unbeständige Verbindung.

Durch Einleiten von Chlor in in Eisessig suspendirtes Trichlorcarbazol, bis die schliesslich tiefrothe Flüssigkeit ihre Farbe nicht mehr ändert, entsteht Hexachlorcarbazol, $C_{12}H_3Cl_6N$, welches nach Fällung mit Wasser aus Benzol in langen, gelben, bei 225° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln krystallisirt, nicht sublimirbar und nicht destillirbar ist und leicht in Benzol, schwer in Weingeist und Eisessig sich löst. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelbgrüner Farbe, auf Zusatz einer Spur Salpetersäure wird die Farbe blau, violett, roth, schliesslich gelb.

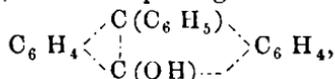
Durch Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Hexachlorcarbazol in der Kälte entsteht Octochlorcarbazol, $C_{12}Cl_8NH$, welches, durch Auskochen der Reaktionsmasse mit concentrirter Salzsäure, dann mit Weingeist gereinigt, als weisses Pulver zurückbleibt und aus Benzol in feinen Nadeln krystallisirt, bei 275° schmilzt, unzersetzt sublimirt, in heissem Benzol leicht löslich, in Schwefelsäure unlöslich ist, dagegen auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in der Schwefelsäure mit blauer, allmählich in Goldgelb übergehender Farbe sich löst. — Beim Erhitzen von Hexa- oder Octochlorcarbazol mit Antimonpentachlorid entsteht lediglich Hexachlorbenzol, kein gechlortes Diphenyl.

Pinner.

Ueber die Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen von A. Baeyer (*Ann. Chem.* 202, 36—141). Wie bereits in den Berichten (XII, 642) vom Verfasser mitgetheilt worden ist, stehen die Phtaleine als Abkömmlinge des Triphenylmethans in naher Beziehung zu den Rosolsäuren und Fuchsinen, und ist als die Grundsubstanz der Phtaleine das Diphenylphtalid (Phtalophenon),



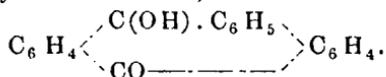
zu betrachten, welches jetzt sammt seinen nächsten Derivaten eingehend beschrieben ist. Die Triphenylmethancarbonsäure, $(C_6 H_5)_2 \cdot CH \cdot C_6 H_4 \cdot CO_2 H$, erhalten durch Kochen des Phtalophenons mit weingeistiger Natronlauge und dann mit Zinkstaub (vergl. Berichte XII, 644), geht durch Wasser entziehende Mittel, am besten kalte Schwefelsäure, unter Abspaltung von Wasser in Phenylantranol,



über, welches, durch Wasser gefällt, nach dem Waschen mit kalter Sodalösung aus Weingeist in gelben Nadeln krystallisirt, in heissem Weingeist, Ligroin und Aceton mit gelber Farbe sich löst und beim Erkalten zum grössten Theil sich ausscheidet, leicht in Aether mit starker, grüngelber Fluorescenz löslich ist, ferner in verdünnten, kaustischen und kohlen-sauren Alkalien in der Kälte kaum, in der Wärme mit gelber Farbe sich löst und durch Säuren in gelben Flocken wieder abgeschieden wird, bei $141-144^\circ$ unter Bräunung schmilzt, bei höherer Temperatur zum kleinen Theil destillirt, zum grössten Theil verkohlt, beim Erhitzen mit Zinkstaub Phenylanthracen, mit Jodwasserstoff und Phosphor Phenylanthracendihydrid liefert, bei der Oxydation mit Chromsäure in Phenyloxantranol übergeht und beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf 140° ein Monacetylderivat giebt. Es entspricht dem Anthranol von Liebermann und Topf (Berichte IX, 1201).

Die Acetylverbindung bildet gelbe, bei $165-166^\circ$ schmelzende Nadelsterne, die in Weingeist, Aether, Benzol, Aceton leicht und mit blauer Fluorescenz sich lösen und durch concentrirte Schwefelsäure sofort, durch concentrirte Natronlauge beim Erwärmen zersetzt werden.

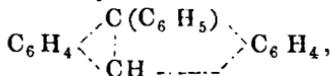
Beim 10 Minuten langen Kochen der eisessigsäuren Lösung des Phenylantranols mit überschüssigem, fein-gepulverten Kaliumbichromat entsteht Phenyloxantranol,



Mit Wasser gefällt und erst aus Weingeist, dann aus Eisessig umkrystallisirt, bildet es farblose, am Licht sich roth färbende, rhombische Täfelchen, die bei 208° schmelzen und leicht in Weingeist u. s. w. löslich sind. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit purpurrother Farbe, die beim Erwärmen der Flüssigkeit blau wird und dann im Spektralapparat einen starken Absorptionsstreifen zwischen Blau und Grün und zwei schwächere im Gelb zeigt. Bei noch stärkerem Erhitzen wird die Farbe violett. Die kalte und ebenso die sehr stark erhitze Lösung zeigen kein charakteristisches Spektrum. In kaustischen und kohlen-sauren Alkalien ist die Substanz unlöslich, durch

schmelzendes Kali wird sie roth, ohne sich zu lösen. Ein reines Acetylprodukt konnte nicht gewonnen werden. Durch Zinkstaub wird es zu Phenylantranol reducirt.

Beim Glühen von Phenylantranol mit Zinkstaub entsteht Phenylanthracen,

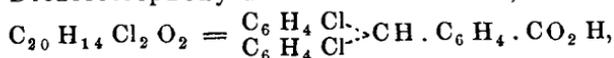


welches, aus Weingeist mit Hilfe von Thierkohle umkrystallisirt, gelbe, stark lichtbrechende Blättchen bildet, bei 152—153° schmilzt, in Weingeist, Aether etc. beim Erwärmen sich leicht löst und in seiner Lösung blaue Fluorescenz zeigt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen mit gelber, bei weiterem Erhitzen mit schmutzig brauner Farbe. Bei der Oxydation liefert es Phenylloxanthranol. Es giebt auch eine in rothen Krystallen anschliessende Pikrinsäureverbindung.

Durch Erhitzen des Phenylantranols mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 150—170°, ebenso durch Erhitzen der Triphenylmethancarbonsäure mit demselben Reduktionsmittel auf 180—200° entsteht Phenylanthracendihydrür, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$. Das Reaktionsprodukt wurde in ätherischer Lösung mit schwefliger Säure geschüttelt, der Rückstand der ätherischen Lösung in Weingeist gelöst, mit Thierkohle möglichst entfärbt und die daraus erhaltenen Krystalle destillirt. Es ist eine bei 120—120.5° schmelzende Krystallmasse, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, giebt anscheinend eine Pikrinsäureverbindung, wird durch Oxydation in Phenylloxanthranol übergeführt und verhält sich sonst wie Anthracendihydrür. Bei stärkerem Erhitzen des Phenylantranols mit dem Reduktionsmittel bilden sich höher hydrirte Phenylanthracene. — Das Phenylloxanthranol giebt in schwefelsaurer Lösung mit Benzol ein Condensationsprodukt, $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_5$.

Von den jetzt ausführlich beschriebenen Derivaten des Phenolphtaleins (vergl. Berichte IX, 1230) ist nachzutragen, dass das Phenolphtalein selbst bei 250—253° schmilzt und bei 220—217° zu einem Firniss erstarrt und dass Salze desselben mit den Schwermetallen, mit Ausnahme des Silbersalzes (violetter, amorpher Niederschlag) nicht in reinem Zustande erhalten werden können. Das Diacetat des Tetrabromphenolphtaleins bildet bei 134° schmelzende, kugelige Krystallaggregate, das Diacetat des Phenolphtalins, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$, bei 146° schmelzende Nadeln.

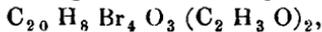
Das Phenolphtaleinchlorid, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_2$, geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 180—200°, besser beim Kochen seiner Lösung in weingeistiger Natronlauge mit Zinkstaub in das Phtalin, Dichlortriphenylmethancarbonsäure,



über. Dieselbe bildet kleine, farrenkrautähnlich verzweigte Nadelchen, schmilzt bei 205—206°, lässt sich in kleinen Quantitäten destilliren, ist sehr leicht in Weingeist, Aether, Aceton, in Alkalien und Alkali-carbonaten löslich und löst sich auch beim Erwärmen in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die schnell in Blau, schliesslich in Violett (Bildung von Dichlorphenyloxanthranol) übergeht.

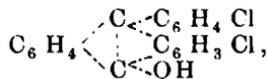
Der Schmelzpunkt des Tetrabromphenolphthalins ist 205°. Durch Behandeln des Phenolphthalins in kochender, essigsaurer Lösung mit Natriumamalgam, so dass die Flüssigkeit stets sauer bleibt, entsteht das Phenolphthalol, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \end{matrix} \rightarrow \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, welches aus verdünnter Essigsäure in bei 190° schmelzenden und in kleiner Quantität unzersetzt destillirenden Prismen krystallisirt, schwer in heissem Wasser, leicht in Weingeist etc. sich löst, in Alkalien ohne Färbung löslich ist und beim Anfeuchten mit concentrirter Schwefelsäure roth wird, indem es sich in ein Condensationsprodukt verwandelt. Der rothe Körper löst sich in Aether zu einer farblosen, bläulich fluorescirenden Flüssigkeit, in Kalilauge mit rother Farbe, die durch Zinkstaub verschwindet, in concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe, die beim Erwärmen dunkelroth, dann braungrün, beim Kochen braunviolett wird. In alkalischer Lösung wird das Phtalol durch rothes Blutlaugensalz zum Phtalein oxydirt. Eine weitere Reduktion des Phtalols gelingt nicht. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert das Phtalol ein Triacetylderivat, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3$, welches eine glasige, bei 40° schmelzende Masse ist.

Die Diacetylverbindung des Tetrabromphenolphthalidins,



krystallisirt aus Eisessig in bei 256° schmelzenden, gelben, langen Nadeln, die, über ihren Schmelzpunkt hinaus erhitzt, sich zersetzen und schwer in Weingeist, Aether und Eisessig, leicht in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff mit grüner Fluorescenz sich lösen.

Das Phenolphthalidinchlorid,



entsteht auf Zusatz von Zinkstaub zur kochenden, eisessigsaurer Lösung des Phenolphthalideinchlorids, bis eine Probe die Phtalideinreaktion nicht mehr zeigt. Mit Wasser gefällt, schnell gewaschen und getrocknet, ist es ein gelbes, äusserst elektrisches Pulver, das bei etwa 170° schmilzt, sublimirt und theilweise destillirt, sehr schwer in Weingeist und Eisessig sich löst und daraus in Nadeln krystallisirt, ziemlich leicht in Aceton und Aether mit blaugrüner Fluorescenz, leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich ist, leicht zum Phtalidein sich oxydirt, schwer in Schwefelsäure mit rothgelber Farbe sich löst und

durch Natriumamalgam zur Hydroverbindung reducirt wird. Bromdämpfen ausgesetzt, geht es in das nicht fest werdende Bromid über, welches an feuchter Luft nach kurzer Zeit zu Phtalideinbromid erstarrt.

Das Chlorid des Hydrophthalidins, $C_{20}H_{14}OCl_2$, durch Behandeln der weingeistigen Lösung des Phtalidinchlorids mit Natriumamalgam und nach theilweiser Verjagung des Weingeistes durch Fällen mit Wasser erhalten, krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in langen, concentrisch gruppirten Nadeln, die in Weingeist, Holzgeist, Eisessig in der Kälte schwer, leichter beim Erwärmen, leicht in Aether, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff sich lösen, bei 50° zusammenbacken bei 56° schmelzen und sich leicht oxydiren. In kalter Schwefelsäure ist es sehr schwer löslich, (die Säure färbt sich gelb, dann roth, der ungelöste Theil roth), beim Erwärmen wird die Lösung blaviolett und nimmt auf Wasserzusatz eine rothe, blau fluorescirende Färbung an, bei weiterem Erhitzen wird die Lösung rothbraun.

Durch Reduktion des Phenolphthalidins oder Phtalideins mit Zinkstaub und Natronlauge entsteht unkrystallisirbares Hydrophthalidin, welches durch concentrirte Schwefelsäure in ein rothes Condensationsprodukt verwandelt, durch Kaliumpermanganat zu Phtalidein, durch Brom zu Tetrabromphtalidein oxydirt wird. Durch Natriumamalgam wird das Phtalidin in essigsaurer Lösung zu Phtalol reducirt.

Ueber die Produkte der Einwirkung von Ammoniak auf Phenolphthalein (Berichte XI, 1297), über die Oxydation des Tetrabromphenolphthaleins (Berichte XI, 1301) und über die durch schmelzendes Kali aus den Phtalein- und Phtalideinverbindungen entstehenden Produkte (Berichte XI, 1299) sind von dem Verfasser bereits Mittheilungen gemacht worden.

Pinner.

Ueber aktives Methylpropylcarbinol und verschiedene, eine vollständige Verbrennung verursachende Pilze von J. A. le Bel

(*Bull. Soc. Chim.* 33, 206). Methylpropylcarbinol, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ H \end{matrix}} \right\} C \left\{ \begin{matrix} C_3H_7 \\ OH \end{matrix} \right.$,

ein synthetisch gewonnener Alkohol mit asymmetrischem Kohlenstoffatom, wurde durch eine Aussaat von *Penicillium glaucum* nach sechs und einhalb Monaten in seine linksdrehende Modification (-8.7° in 22 cm langer Schicht) verwandelt; das Jodid desselben dreht $+1.8^\circ$ in 22 cm langer Schicht.

Gabriel.

Ueber α -Amidocaprönsäuren von E. Du villier (*Compt. rend.* 90, 822—824). Durch Erwärmen der α -Bromcaprönsäure mit wässriger Methylaminlösung auf 100° wurde α -Methylamidocaprönsäure, $C_5H_{10}NHCH_3 \cdot CO_2H$, gewonnen. Das Reaktionsprodukt wurde mit Baryt gekocht, der Baryt durch Schwefelsäure, die Bromwasserstoffsäure durch Silbercarbonat und das gelöste Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt und die Lösung eingedampft. Aus den Mutterlaugen wurden durch Alkohol und Aether die letzten Reste der Amido-

säure gefällt. — Sie krystallisirt aus Wasser, worin sie bei 11° in 9.8 Th. sich löst, in seidenglänzenden Nadelbüscheln, aus 9 procent. Weingeist, wovon sie bei 13° 43.7 Th. zur Lösung braucht, in perlmutterglänzenden Flittern, ist in den heissen Flüssigkeiten viel leichter löslich als in den kalten, unlöslich in Aether. Ihre wässrige Lösung ist neutral und schmeckt bitter. Oberhalb 110° verflüchtigt sie sich, ohne zu schmelzen und condensirt sich zu einem leichten Pulver, entwickelt aber zugleich ammoniakalische Dämpfe. Durch Eisenchlorid wird ihre Lösung tiefroth gefärbt, beim Erhitzen entsteht ein gelbbrauner Niederschlag. — Sie bildet ein in durchsichtigen Blättchen krystallisirendes, wasserfreies Chlorhydrat, ein äusserst leicht lösliches, orangefarbenes Platindoppelsalz und ein schwer krystallisirendes Goldsalz. — Das Sulfat ist eine sehr leicht lösliche, teigige Masse. Mit Kupferoxyd liefert die Säure ein hellblaues, $2\text{H}_2\text{O}$ enthaltendes Salz. — α -Aethylamidocaponsäure, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, in derselben Weise erhalten, löst sich bei 15° in 9.3 Th., nicht viel leichter in heissem Wasser, ferner in 63.4 Th. 94 procent. Alkohol bei 13° , weit leichter in heissem Weingeist, nicht in Aether. Beim Erhitzen und gegen Eisenchlorid verhält sie sich wie die Methylamidosäure. — Das Chlorhydrat ist leicht löslich und schwer krystallisirbar, das Platinsalz bildet orangefarbene, sehr leicht lösliche Prismen, das Sulfat ist ein Syrup. — Das Kupfersalz bildet in ca. 100 Th. Wasser lösliche, weinhefefarbene Schuppen, ist wasserfrei und in Weingeist löslich.

Pinner.

Ueber krystallisirte, wasserfreie Oxalsäure von A. Villiers (*Compt. rend.* 90, 821—822). Wenn man gewöhnliche, wasserhaltige Oxalsäure nach und nach in etwa 12 Th. heisser, concentrirter Schwefelsäure auflöst, so scheiden sich nach mehreren Tagen, zuweilen erst nach mehreren Monaten voluminöse, durchsichtige Krystalle von wasserfreier Oxalsäure in rhombischen Oktaedern aus. Diese Krystalle verlieren an der Luft fast augenblicklich ihre Durchsichtigkeit, indem sie Wasser bis zu 2 Molekülen absorbiren. Wenn die Schwefelsäure nicht vollkommen concentrirt angewendet wird, so scheiden sich lediglich die klinorhombischen Krystalle der wasserhaltigen Oxalsäure aus.

Pinner.

Darstellung reiner Laevulose von Ch. Girard (*Bull. Soc. Chim.* 33, 154). Eine 10 procentige Zuckerlösung wird mit ca. 20 cem Salzsäure pro Liter versetzt und auf 60° erhitzt. Man macht von Zeit zu Zeit saccharimetrische Proben: zunächst nimmt das Rotationsvermögen ab, und zwar für jede der 14 ersten halben Stunden durchschnittlich 5.5° , mit beginnender Linksdrehung lässt die Schnelligkeit der Reaction nach, steigert sich aber gegen das Ende der Inversion, nachdem auf eine Stunde Stillstand eingetreten war. Nach 17 Stunden waren 700 g Zucker völlig invertirt. — Darnach enthält die Flüssig-

keit ca. 12 pCt. Invertzucker und ist zur Abscheidung der Laevulose geeignet; man lässt sie auf -5° erkalten, fügt für je 10 g Zucker 6 g pulverisirten Kalkhydrats hinzu; die Flüssigkeit wird fest und erwärmt sich auf 2° ; durch Pressen der Masse zwischen Leinwand und wiederholtes Auswaschen mit Wasser wird die flüssige Kalkglucose von der festen Kalklaevulose und dem überschüssigen Kalk entfernt. Letzteres Gemisch wird in Wasser suspendirt, mit der nöthigen Menge Oxalsäure (besser als Kohlensäure) sämtlicher Kalk gefällt, worauf nach Filtriren des Kalkoxalates (-Carbonates) eine farblose Laevuloselösung resultirt, aus welcher man durch Ausfrierenlassen des Wassers und Verdunstung im Vacuum schliesslich reine Laevulose als farblosen Syrup erhält.

Gabriel.

Ueber die Alkaloide der Granatwurzelrinde von Ch. Tanret (*Compt. rend. 90, 695—698*). Dem bereits früher in den Berichten (XII, 292, 1212) Mitgetheilten ist hinzuzufügen, dass von den vier in der Rinde aufgefundenen Alkaloiden: Pelletierin, Isopelletierin, Methylpelletierin und Pseudopelletierin, nur das letzte fest und krystallinisch, die drei anderen flüssig sind. Ihre Trennung geschieht in der Weise, dass man das Gemenge ihrer Salze mit überschüssigem Natriumbicarbonat versetzt und mit Chloroform ausschüttelt. Hierbei gehen Methyl- und Pseudopelletierin in die Chloroformlösung. Die wässrige Lösung wird mit Kalilauge versetzt und wieder mit Chloroform ausgeschüttelt, um die beiden anderen Alkaloide aus der alkalischen Flüssigkeit herauszuschaffen. Die Trennung des Methylpelletierin vom Pseudopelletierin geschieht durch fractionirtes Freimachen mit Natriumbicarbonat und Ausschütteln mit Chloroform, wobei das Methylpelletierin in den ersten Portionen sich ansammelt und aus concentrirter Salzlösung durch Kaliumhydrat in Freiheit gesetzt wird. Die Trennung des Pelletierins vom Isopelletierin wird bewirkt durch Liegenlassen ihrer Sulfate an der Luft, wobei das Sulfat des Isopelletierins zerfliesst. — Das Methylpelletierin, $C_9H_{17}NO$, ist flüssig, löst sich bei 12° in 25 Th. Wasser, sehr leicht in Weingeist, Aether, Chloroform, kocht bei 215° und bildet äusserst hygroskopische Salze. Das Chlorhydrat besitzt das Rotationsvermögen $\alpha_D = +22^{\circ}$. — Das Pseudopelletierin ist krystallisirt und hat die Zusammensetzung $C_8H_{15}NO$. — Das Pelletierin, $C_8H_{15}NO$, ist eine farblose Flüssigkeit, absorbirt mit grosser Begierde Sauerstoff und verharzt, hat das spec. Gew. 0.988 bei 0° , löst sich in 23 Th. kalten Wassers, ist mischbar mit Aether und Chloroform und kocht bei 195° unter theilweiser Zersetzung. Sein Sulfat hat das Rotationsvermögen $\alpha_D = -30^{\circ}$. — Das Isopelletierin, $C_8H_{15}NO$, ist optisch unwirksam und verhält sich im Uebrigen wie Pelletierin.

Pinner.

Zur Kenntniss der Pereirorinde von O. Hesse (*Ann. Chem.* 202, 141) ist bereits in den Berichten (X, 2162) der Hauptsache nach mitgetheilt.

Notiz über die Carobablätter von O. Hesse (*Ann. Chem.* 202, 150). In den Carobablättern, welche von *Cybistas antisymphilitica* kommen, wurde kein Alkaloid aufgefunden.

Bemerkungen über Morphinchlorhydrat von O. Hesse (*Ann. Chem.* 202, 151). Aus heissem Weingeist, namentlich aber aus heissem Holzgeist erhält man das Morphinchlorhydrat wasserfrei als glänzendes Krystallpulver, bei langsamer Abscheidung in vierseitigen, rhombischen Prismen, die bei 15° in 51 Th. Holzgeist sich lösen und aus Wasser wieder in der gewöhnlichen, wasserhaltigen Form krystallisiren.

Pinner.

Notiz über Igasurin von W. A. Stenhouse (*Chem. soc.* 1880, 235). Desnoix's sogenanntes Igasurin aus *Nux vomica* ist ein Gemisch von Brucin mit Strychnin. Eine Untersuchung des in den Handel kommenden Brucins, in welchem neben einem Alkaloid ein anderer Körper, wahrscheinlich ein Verseifungsprodukt, vermuthet wird, ist im Gange.

Schotten.

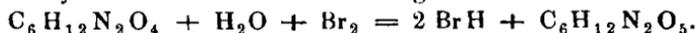
Synthese von Ulminsubstanzen von A. Millot (*Compt. rend.* 90, 611—612). Lässt man durch angesäuertes Wasser einen elektrischen Strom, dessen positive Elektrode aus Gaskohle besteht, hindurchgehen, so zerfällt die Kohle allmählich zu Staub. Wendet man jedoch ammoniakalisches Wasser an, so löst sich allmählich die Kohle zu einer intensiv schwarzen Flüssigkeit. In dieser Lösung entsteht auf Zusatz von Säuren ein schwarzer Niederschlag, der mit der Stickstoffglucose von Thenard Aehnlichkeit zeigt und dessen Zusammensetzung ist: C = 54.75, H = 4.00, N = 12.40, O = 28.85 pCt. Er ist vollständig, namentlich in heissem Wasser löslich, unlöslich in Weingeist und Säuren, wird nach dem Trocknen zum Theil in Wasser unlöslich, löst sich aber vollständig in ammoniakalischem Wasser und wird nach dem Trocknen bei 150° vollständig unlöslich. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge entwickelt er kein Ammoniak, beim Schmelzen mit Kaliumhydrat liefert er Cyankalium. Wendet man statt des Ammoniaks verdünnte Kalilauge an, so erhält man eine schwarze Masse mit denselben Eigenschaften, nur dass dieselbe keinen Stickstoff enthält.

Pinner.

Physiologische Chemie.

Ueber Zersetzungsprodukte von Proteinstoffen, M. Bleunard (*Compt. rend.* 90, 612—614). Wird die organische Substanz des Hirschhorns bei hoher Temperatur mit Bariumhydrat behandelt, so entstehen, unter Abspaltung von Ammoniak, Kohlensäure und

Oxalsäure, Amidosäuren („Glycoprotéine“) von der Formel $C_nH_{2n}N_2O_4$, ähnlich denen, wie sie Schützenberger unter gleichen Bedingungen aus Eiweisskörpern erhalten hatte. Die aus Hirschhorn gewonnenen unterscheiden sich von letzteren durch ihren geringeren Gehalt an Kohlenstoff. Vorwiegend bildet sich ein Körper resp. ein Gemisch von Körpern der Formel $C_6H_{12}N_2O_4$. Bromwasser wirkt auf dieselben oxydirend ein nach der Gleichung



Wird das Oxydationsprodukt nach Entfernung des Broms in wenig Wasser gelöst, so krystallisirt Glycocoll heraus, und in der Mutterlauge bleibt ein Körper der Formel $C_4H_7N_2O_3$, welcher durch Oxydation aus dem „Leucein“ $C_4H_7N_2O_2$, entstanden sein soll.

C. Preusse.

Ueber die Abwesenheit der Gallensäuren im Blute nach dem Verschluss des Gallen- und des Milchbrustganges von Kufferath (*Arch. für Anat. u. Physiol.* 1880, S. 92—94).

C. Preusse.

Notizen über die Bildung freier Schwefelsäure und einige andere chemische Verhältnisse der Gastropoden besonders von *Dolium galea* von Richard Maly (*Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, Bd. LXXXI, S. 1—11*). In dem Sekret, welches *Dolium galea* ausspritzt, wird übereinstimmend mit früheren Forschern freie Schwefelsäure gefunden, im vorliegenden Falle 0.98 pCt. Schwefelsäure. Es löst Eiweiss weder in saurer, mit Salzsäure versetzter, noch in neutraler resp. alkalischer Lösung, auch übt es weder für sich, noch alkalisch gemacht eine lösende Wirkung auf Amylum: es steht somit zu den Verdauungsvorgängen in keiner Beziehung. — Ueber die Möglichkeit der Bildung freier Schwefelsäure aus Calcium- resp. Magnesiumsulfat wurden verschiedene Versuche angestellt, die zu positiven Resultaten nicht geführt haben.

C. Preusse.

Ueber das normale Vorkommen von Kupfer in den Pflanzen, welche auf Felsen der Urgebirgsformation wachsen von Dieulafait (*Compt. rend.* 90, 703—705). In allen Pflanzen, welche auf Felsen des Urgebirges wachsen ist Kupfer in der Asche nachzuweisen, dagegen enthalten die auf reinem Kalkstein wachsenden Pflanzen keine Spur von Kupfer.

Pinner.

Analytische Chemie.

Ueber eine Vorrichtung zur Messung hoher Temperaturen von J. M. Crafts und Fr. Meier (*Compt. rend.* 90, 606—608). Die Verfasser haben ihre Methode selbst mitgetheilt (*diese Berichte* 862).

Ueber die Bestimmung hoher Temperaturen von H. Sainte Claire Deville und L. Troost (*Compt. rend.* 90, 727—730). Verfasser beschreiben den von ihnen gebrauchten Apparat. Pinner.

Ueber Dampfdichtebestimmungen im Dampfe von Fünffach-Schwefelphosphor von W. Knecht (*Ann. Chem. Pharm.* 202, 31—36). Nach der Methode von V. Meyer und nach dem Vorgange von C. Graebe (diese Berichte XI, 1646) wurden die Dampfdichten verschiedener hochsiedender Verbindungen im Dampfe von Phosphor-pentasulfid (530^0) bestimmt. Zunächst wurde constatirt, dass die Ausdehnung des Wood'schen Metalls auch bis zu dieser hohen Temperatur regelmässig erfolgt (= 9.06).

	D gefunden	Berechnet
Triphenylbenzol von Engler und Heine	10.51	10.58
Isodinaphtyl von Smith	8.865	8.787
Dinaphtylketon von Kollarits und Merz	9.07	9.26
Tetraphenyläthan	11.65	11.55.

Pinner.

Reaktionen wässriger Dimethylaminlösungen auf Metalllösungen von C. Vincent (*Bull. soc. chim.* 33, 156). Magnesium-, Beryllium-, Zirconium-, Eisen- und Aluminiumsalze gaben weisse Niederschläge, von denen letzterer im Ueberschuss von Dimethylamin löslich ist. Chromsalze gaben grünliche, oder graugrünliche, Mangan-salze weisse und schnell sich bräunende, Cobalt- blaugraue, Nickel-grüne, Uran- gelbe, Cadmium-, Zinnoxidul-, Antimonigsäure-, Wis-muth-, Blei- und Quecksilberoxydsalze weisse, in Dimethylamin unlösliche, Zink-, Zinnoxid- und Silbersalze weisse, aber in Dimethylamin lösliche Fällungen. Kupfersalze gaben einen hellblauen, auf weiteren Zusatz der Base dunkelblau werdenden, aber ungelöst bleibenden Niederschlag; Quecksilberoxydsalze wurden schwarz, Palladium-, Gold- und Platinsalze braun resp. gelb gefällt; die drei letzteren Niederschläge lösten sich auf weiteren Zusatz von Dimethylamin.

Gabriel.

Ueber Aschenbestimmung in Steinkohlen und das Ein-äschern überhaupt von Fr. Muck (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 131). Bei Aschenbestimmungen, namentlich der Steinkohle, wird empfohlen, vor dem Glühen sehr fein zu pulvern und sehr allmählich zu erhitzen, um das Decrepitiren und das Zusammenbacken zu verhindern. Um die Kohle vollständig zu verbrennen, was bei geringem Aschengehalt oft schwer gelingt, ist es rätlich, etwas Wasser oder besser Alkohol zuzusetzen. Man erkennt noch unverbrannte Theilchen leichter und sie verbrennen schneller, weil die vorher lockere Asche sich dann dicht an die Gefässwand anlegt. Chemische Vorgänge haben bei diesen Aschenbestimmungen nur selten Einfluss, es sei denn, dass viel Schwefel und nur wenig Kalk vorhanden ist. Bei überschüssigem Kalk

wird der Schwefel fast völlig zurückgehalten. Im Allgemeinen müssen die Aschenbestimmungen eine Uebereinstimmung von 0.1—0.2 pCt. zeigen. Betreffend die Einäscherung der Filter wird auf Bunsen's Rathschläge (*Zeitschr. anal. Chem.* 8, 174) hingewiesen und das völlige Trocknen der Niederschläge vor der Veraschung für unzweckmässig erklärt, indem gerade der Umstand, dass feuchte Filter im Anfang sehr langsam geglüht werden müssen, für die vollkommene Einäscherung des Papiers günstig ist. Auch das sorgfältige Abnehmen der Niederschläge vom Filter wird verworfen mit Ausnahme der Fälle, wo sich flüchtige Reduktionsprodukte bilden, da man sonst den durch Reduktion entstandenen Fehler leicht corrigiren kann. wiii.

Ueber Beseitigung grosser Mengen von Chlornatrium (und Chlorkalium) bei Mineralanalysen von Fr. Muck (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 140). Um Chlornatrium, das sich bei der Aufschliessung mit Alkalicarbonat, oder bei der Fällung mit Natriumacetat etc. in den Lösungen so anhäuft, dass eine genaue Magnesiabestimmung unmöglich wird, wegzuschaffen, verdampft man zur Trockne und übergiesst den Rückstand mit kalter, rauchender Salzsäure. Die alkalischen Chloride, welche darin schwer löslich sind, werden durch ein aus Glasstücken und Baumwolle gebildetes Filter abfiltrirt und mit rauchender Salzsäure ausgewaschen. Nach dem Verdunsten des Filtrats bleibt mit nur sehr wenig fixem Alkali vermischtes Magnesiumchlorid zurück, das in wenig Wasser gelöst werden kann. Man hüte sich vor Anwendung bleihaltigen Glases, namentlich der meist bleihaltigen Glaswolle. wiii.

Bestimmung der assimilirbaren Phosphorsäure nach Prof. Petermann von Brunner (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 141). Man bereitet sich eine deutlich alkalische Lösung von Citronensäure in Ammoniak vom spec. Gew. 1.09. Von dieser verwendet man 100 ccm
 auf 10 g Ammoniaksuperphosphate
 oder 5 - Superphosphate,
 2 - Phosphate précipité.

Die abgewogene Düngermenge wird mit einem Theil der Citratlösung in einen Mörser gespült, gut zerrieben und mit dem Rest der Lösung in einen 500 ccm Kolben gebracht. Man erwärmt eine Stunde lang im Wasserbad auf 35°, füllt zur Marke auf und filtrirt. Nur die ersten Portionen gehen trübe durchs Filter, bald wird das Filtrat klar. Davon werden 50—100 ccm mit Chlormagnesium und Ammoniak gefällt und nach 6 Stunden filtrirt. wiii.

Ein maassanalytisches Bestimmungsverfahren der in Rohphosphaten und Superphosphaten enthaltenen Phosphorsäure mit Uran bei Gegenwart von Eisenoxyd von C. Mohr (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 150). 2 g des feingepulverten Materials werden in

Salpetersäure in Siedhitze oder bei Superphosphaten in oft erneuerten kleinen Mengen von Wasser gelöst, und auf 100 ccm verdünnt. 10 ccm der filtrirten Lösung werden mit essigsauerm Natron versetzt, bis eine bleibende Trübung entsteht. Hierauf lässt man die essigsäure Uranoxydlösung zufließen, indem man allmählich bis zum Kochen erwärmt und setzt, noch ehe die Ausfällung vollendet ist, etwas gelbes Blutlaugensalz zu. Das phosphorsaure Eisenoxyd wird zersetzt, das Eisenoxyd wird als Ferrocyanisen mit dem phosphorsauren Uranoxyd gefällt, während die Phosphorsäure gelöst wird. Wenn ein Tropfen der Lösung mit Ferrocyankalium keine Färbung mehr giebt, ist alles Eisenoxyd gefällt. Man fährt dann mit dem Zusatz der Uranlösung fort, bis die rothe Färbung mit Blutlaugensalz eintritt. Die Endreaktion ist nicht vergänglich, wie oft bei dem gewöhnlichen Verfahren der Titirung der Phosphorsäure mit Uran, und binlänglich genau, zumal wenn man Lösungen von 0.1—0.4 ccm Uranlösung in 30 ccm essigsauerm Natron und etwas Blutlaugensalz vorrätzig hat, zum Vergleich mit der Färbung der untersuchten Lösung nach Beendigung der Reaction, so dass man einen kleinen Ueberschuss der Uranlösung danach abschätzen und in Abzug bringen kann. WIII.

Eigenschaften des Bicalciumphosphats von A. Millot (*Bull. Soc. chim.* 33, 194). Bicalciumphosphat mit 5 Aequivalenten Krystallwasser löst sich nach Verlauf einer Stunde in basischem Ammoniumcitrat; bei 115° getrocknet, verliert das Kalksalz sein Krystallwasser und löst sich alsdann viel schwieriger, nämlich nach ca. 12 Stunden; bei längerem Aufbewahren findet ebenfalls ein Wasserverlust statt, desgleichen beim Kochen mit Wasser, wobei ausserdem die Flüssigkeit sauer wird, indem saures Calciumphosphat in Lösung geht, während gleichzeitig unlösliches Tricalciumphosphat entsteht. Diese Umwandlung erstreckt sich auf die ganze Menge des Bicalciumsalzes, wenn man die saure Reaction der Lösung durch Calciumcarbonat z. B. beständig abstumpft. Siedende Lösungen von Natriumphosphat, Chlorcalcium und Essigsäure geben Bicalciumphosphat mit 1 Aequivalent Wasser (mit wenig Tricalciumphosphat); mit einer kalten Mischung derselben Lösungen erhält man Bicalciumphosphat mit 5 Aequivalenten Wasser. Gabriel.

Ueber das Zurückgehen der in Ammoniumcitrat löslichen Phosphate von A. Colson (*Bull. Soc. chim.* 33, 153). Verfasser spricht die Ansicht aus, dass der Rückgang der in Ammoniumcitrat löslichen Phosphate (er betrug im angeführten Fall 10—15 pCt. in 15 Tagen) aus dem Gehalt der aufgeschlossenen Phosphorite an freier oder mit Eisenoxyd resp. Thonerde verbundener Schwefelsäure zu erklären sei, welche mit Kalk zu Gyps zusammentrete; letzterer entziehe den assimilirbaren Phosphaten Wasser, wobei sie ihre Löslichkeit in Ammoniumcitrat einbüssten. Diese Erklärung stützt der Verfasser

auf Versuche und sieht sie ferner dadurch bestätigt, dass die mit Phosphorsäure aufgeschlossenen Phosphorite viel geringeren und langsameren Rückgang als die mit Schwefelsäure aufgeschlossenen erleiden.

Gabriel.

Beitrag zur Kenntniss der zurückgegangenen Phosphorsäure
von C. F. Meyer (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 145).

1) Process des Zurückgehens.

Um die Wagner'sche Ansicht zu prüfen, wonach das sog. Zurückgehen der Phosphorsäure in Superphosphaten in der Weise erfolgt, dass schwefelsaures Eisenoxyd und schwefelsaure Thonerde unter dem Einfluss des einbasischphosphorsauren Kalks, saures Eisen- und Thonerdephosphat bilden und diese beiden Verbindungen einen unlöslichen, aus Eisenoxyd, Kalk, Thonerde und Phosphorsäure bestehenden Niederschlag im Superphosphat bewirken, wurden Lösungen von einbasischphosphorsauerm Kalk von verschiedener Concentration mit neutralem, schwefelsauerm Eisenoxyd versetzt. Verdünnte Lösungen gaben sofort einen starken Niederschlag von phosphorsauerm Eisenoxyd, concentrirte nur beim Erhitzen. Schwefelsaure Thonerde verhält sich ebenso, nur entsteht in der Kälte auch bei starker Verdünnung kein Niederschlag. Hiernach ist ein Zurückgehen der Phosphorsäure schon während des Aufschliessens in der Reaktionswärme wahrscheinlich. Das später eintretende langsame Zurückgehen während der Aufbewahrung des Superphosphats kann nur erklärt werden durch Einwirkung von dreibasischphosphorsauerm Kalk, einbasischphosphorsauerm Kalk und schwefelsauerm Eisenoxyd aufeinander, indem aus einbasisch- und dreibasischphosphorsauerm Kalk 2 Moleküle zweibasischphosphorsaurer Kalk entstehen und dieser sich mit Eisensulfat zu Gyps, Eisenphosphat und Schwefelsäure umsetzt.

2) Trennung der Ortho- und Pyrophosphorsäure.

Pyrophosphorsaures Ammoniak giebt mit essigsauerm Ammoniak oder Natron und salpetersauerm Uranoxyd eine klare Lösung, aus der sich beim Erkalten das gebildete Salz zum Theil wieder ausscheidet. Magnesiamixtur giebt keine Fällung. Pyrophosphorsaurer Kalk wird durch essigsaueres Ammoniak fast vollständig gefällt. Die Lösung desselben, mit citronensaurem Ammoniak und Chlorammonium versetzt, giebt mit Magnesiamixtur und Ammoniak keine Fällung. Durch Erhitzen mit essigsauerm Ammoniak und salpetersauerm Uranoxyd war nur schwierig, mit essigsauerm Natron keine vollständige Lösung zu erzielen. Weitere Versuche sollen zeigen, ob sich durch diese Reaktionen eine quantitative Trennung der Pyro- und Orthophosphorsäure erreichen lässt.

Will.

Untersuchungen über das Zurückgehen der Phosphorsäure in den zur Düngung bestimmten Superphosphaten v. A. Millot (*Bull. Soc. Chim.* 33, 99). Verfasser hat in einer früheren Arbeit über Superphosphate das „Zurückgehen“ der löslichen Phosphate (d. h. den allmählichen Uebergang der anfangs löslichen Phosphate in den unlöslichen Zustand) auf die Bildung von Eisen- und Aluminiumphosphaten zurückgeführt: neben letzteren Salzen fand sich nur dann Bicalciumphosphat, wenn eine zur völligen Aufschliessung der Phosphorite unzureichende Säuremenge in Anwendung gebracht worden war. Allein auch die Gesamtmenge der in Wasser löslichen, sowie in Eisen-, Aluminium- und Bicalciumphosphaten enthaltenen Phosphorsäure — alle diese Salze lösen sich in basischcitronenraurem Ammonium — zeigt beim Trocknen gewisser Superphosphate nach einiger Zeit ebenfalls einen Rückgang. Derselbe betrug bei den untersuchten Superphosphaten mit grösserem Gehalt an Sesquioxiden nur 3—5 pCt. der Gesamtposphorsäure; er steigt jedoch, auch wenn keine Sesquioxyde vorhanden sind, bei Zusatz von Kreide auf 30 pCt., insofern sich die Oberfläche der Kreidepartikelchen in Bicalciumphosphat, die tieferen Schichten dagegen in Tricalciumphosphat verwandeln. Die Frage, ob die in Superphosphaten auftretenden freien Sesquioxyde (Thonerde und Eisenoxyd), der Kreide ähnlich, ein Zurückgehen der Phosphorsäure bewirken können, wird vom Verfasser dahin beantwortet, dass dies bei einem Eisenoxydgehalt von 5 pCt. aufwärts, nicht aber bei Thonerde der Fall sei: Eisenoxyd bildet nämlich in Berührung mit einer Lösung von Phosphorsäure oder von saurem Calciumphosphat ein in Ammoniumcitrat unlösliches, basisches Eisenphosphat (eventuell neben Bicalciumphosphat), während die sämtlichen Thonerdephosphate in jenes Lösungsmittel eingehen. Gabriel.

Bestimmung des Harnstoffs mittelst der Hypochlorite oder -bromite der Alkalien v. A. d. Fauconnier (*Bull. Soc. Chim.* 33, 103). Der auf Zusatz von Alkalihypobromit (-chlorit) aus Harnstoff entwickelte Stickstoff beträgt nur $\frac{3}{4}$ der im Harnstoff enthaltenen Menge. Nach Méhu erhält man dagegen die theoretische Menge, wenn der Lösung Rohrzucker oder Glucose hinzugefügt wird, was Esbain bestreitet. Verfasser findet Glucose wirksam (gefunden 36.95 ccm Stickstoff, berechnet 37.15 ccm pro Decigramm Harnstoff) und verwirft den Rohrzucker (gefunden 34.06 Stickstoff, berechnet 37.15); das Deficit an Stickstoff findet sich als Nitrat in der alkalischen Lösung. Die Wirksamkeit der Glucose beruht nach dem Verfasser wahrscheinlich darin, dass sie die entstehende Salpetersäure nach Massgabe ihrer Bildung zu Stickstoff reducirt. — Andere reducirende, organische Substanzen (z. B. Alkohol, Schwefelnatrium) an Stelle der Glucose erfolgreich anzuwenden, misslang. Wie aus Harnstoff, wird aus Ammoniaksalzen durch Hypochlorit (-bromit) Stickstoff abgespalten, aber eben-

falls nicht die ganze Menge: 20.83 ccm berechnet, 19.91 ccm gefunden pro Decigramm Chlorammonium; bei Gegenwart von Alkohol dagegen 20.74 ccm Stickstoff.

Gabriel.

Einfluss der Zuckerarten auf die Harnstoffbestimmung von Jay (*Bull. Chim.* 33, 105). Verfasser untersucht zunächst das Verhalten von Zuckerlösungen gegen Hypobromit: es ergibt sich, dass Rohrzucker keine, Invertzucker geringe, aber bemerkenswerthe Gas-mengen liefert, letzterer daher bei Harnstoffbestimmungen zu verwerfen sei. Verfasser findet ferner durch Beobachtung an Harnstofflösungen die mit verschiedenen concentrirten Zuckerlösungen in wechselnden Mengen versetzt wurden, dass das Volum des auf Zusatz von Kaliumhypobromit entwickelten Gases je mit der Concentration der Zuckerlösungen wechselt, ohne dass dieser Wechsel der Zuckermenge proportional wäre. Das Verhältniss zwischen Zucker und Harnstoff muss 265:1 sein, wenn man ein der theoretischen Menge des Stickstoffs entsprechendes Gasvolumen erzielen will.

Gabriel.

Ueber die volumetrische Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in Bariumsuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd von Armand Bertrand (*Bull. soc. chim.* 33, 148). Ist enthalten in *Mon. scient.* 1880, 207 (*S. Berichte XIII*, 579).

Massanalytische Werthbestimmung der Bleimennige von Lux (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 153). 2.07 g Mennige werden in einer Porcellanschale mit 20—30 ccm verdünnter Salpetersäure erwärmt, wodurch sie rasch in sich lösendes Bleioxyd und ungelöstes Bleisuperoxyd zerlegt werden. Man setzt 50 ccm einer $\frac{1}{2}$ Normal-Oxalsäure zu und erhitzt zum Sieden. Das Bleisuperoxyd wird zersetzt nach der Gleichung $\text{PbO}_2 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 = \text{PbO} + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. In der siedenden Flüssigkeit wird nun die überschüssige Oxalsäure mit $\frac{1}{2}$ Normal-Chamäleon-Lösung titrirt. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter von 50 abgezogen, giebt in Procenten das als Superoxyd vorhandene Blei. Die Zersetzung der Oxalsäure durch Chamäleon geht in rein salpetersaurer Lösung im Anfang sehr langsam vor sich. Man setze deshalb gleich 5—10 ccm der Chamäleonlösung zu und betrachte die Titration als beendet, wenn die durch 2 Tropfen der Lösung bewirkte Färbung in einer halben Minute nicht völlig verschwindet. Die Flüssigkeit wird dann nach Entfärbung mit Oxalsäure mit Ammoniak bis fast zur Neutralisation, dann mit essigsauerm Ammoniak versetzt und mit Chromatlösung (14.761 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 1 l) titrirt. Man erhält so den Gesammtbleigehalt in Procenten und kann nun die Zusammensetzung der Mennige leicht berechnen. Die Bestimmung des Gesammtbleigehalts könnte durch Gegenwart von Bariumcarbonat ungenau werden. Man kann dasselbe leicht nachweisen durch Fällen der salpetersauren Lösung der Mennige mit Schwefelsäure und Behandlung

des Niederschlags mit weinsaurem Ammoniak, wobei das Bariumsulfat zurückbleibt. will.

Ueber direkte Bestimmung des Sodagehaltes in Pottaschen von A. van Hasselt (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 156). Chlornatrium ist in concentrirter Salzsäure sehr wenig löslich. Ein Chlorkaliumgehalt der Salzsäure vermehrt die Löslichkeit nicht. Chlorkalium ist merklich löslicher. Diese Erfahrungen gestatten folgende Methode zur Bestimmung des Natriumgehalts der Soda: 5 g Pottasche werden in 50 ccm Wasser gelöst und filtrirt. 10 ccm der Lösung werden mit verdünnter Salzsäure neutralisirt und zur Trockne verdampft. Die trockne Masse wird in eine Flasche gegeben, die etwas über 100 ccm faßt. Der Rand der Flasche ist abgeschliffen und kann mit einer kleinen Glasröhre, die oben durch einen Kautschkstopfen geschlossen ist, durch einen Kautschukschlauch mit Quetschhahn verbunden werden. Die Chloride werden in der Flasche mit 100 ccm Salzsäure von 1,18 sp. G., die mit NaCl gesättigt ist, übergossen, umgeschüttelt und nachdem das Röhrchen aufgesetzt ist, umgekehrt. Das Chlornatrium setzt sich in letzterer ab, man schliesst den Quetschhahn und hat dann nur den Inhalt des Röhrchens durch ein gewogenes Asbest-Filter zu filtriren, mit der concentrirten Salzsäure auszuwaschen, bei 150° zu trocknen und zu wägen. will.

Ueber Auffindung und Bestimmung des Arsens von T. D. Boeke (*Chem. News.* 41. 177). Um das Arsen in organischen Verbindungen zu bestimmen, wird empfohlen, nach dem Zerstören der organischen Substanz mit Salzsäure und chlorsaurem Kali das gelbe Filtrat mit Na_2CO_3 zu sättigen, die Flüssigkeit bis zum Auskrystallisiren des Chlornatriums abzdampfen, nochmals zu oxydiren, zu filtriren, wenn dies nöthig ist und mit Ammoniak zu übersättigen. Auf Zusatz von Magnesiamixtur fällt alles Arsen als arsensaure Ammoniakmagnesia aus. Der Niederschlag kann Phosphorsäure und etwas Calciumsulfat enthalten. Man löst ihn wieder in verdünnter Schwefelsäure, reducirt die Arsensäure durch Natriumsulfit und fällt nach dem Austreiben der schwefligen Säure durch Schwefelwasserstoff. will.

Dauer der Nachweisbarkeit des Phosphors bei Vergiftungen von L. Medicus (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 164). Es gelang 23 Tage nach der Vergiftung im schon stark verwesenen Körper eines Huhns den Phosphor in dem Mitscherlich'schen Apparate nachzuweisen. will.

Schneller Nachweis der Aloë in Elixiren, Liqueuren und Bier von H. Borträger (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 165). Man schüttelt die Probe mit dem doppelten Volum Benzol aus und behandelt darauf dasselbe mit Ammoniak. Bei Gegenwart von Aloë färbt es sich sofort schön violett-roth. will.

Analysen einiger Biere von E. Schrader (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 167). Der Verfasser giebt einige Rathschläge für die Kohlensäurebestimmung im Biere und einige Analysen von Königsberger Bieren.
Will.

Zur Butterprüfung von L. Medicus und G. Scherer (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 159). Mittelst der Reichert'schen Methode der Untersuchung des Butterfettes, welche bei nochmaliger Prüfung gute Resultate lieferte, wurde constatirt, dass beim Erstarren geschmolzenen Butterletts eine Entmischung in der Weise vor sich geht, dass die höher schmelzenden Fettsäuren sich zuerst abscheiden an den Stellen, die am raschesten erkalten. Daraus ergiebt sich die Nothwendigkeit, bei Butterproben vor der Analyse gut durcheinander zu mischen, um wirkliche Durchschnittsproben zu erhalten. Im Anschluss wird eine Tabelle über den Gehalt verschiedener Fette an flüchtigen Fettsäuren mitgetheilt.
Will.

Einfacher Extraktionsapparat von L. Medicus (*Zeitschr. anal. Chem.* 10, 163). Ein Kolben mit durchbohrtem Stopfen, durch den eine mit Kühler verbundene Glasröhre geht, enthält die Extraktionsflüssigkeit. Ein Trichterröhrchen, das die zu extrahirende Substanz enthält, ist durch Platindrähte, die durch den Stopfen gehalten werden, so im Kolben aufgehängt, dass beim Erhitzen die im Kühler condensirte Flüssigkeit in dasselbe zurückfließt.
Will.

Eine neue Gasgebläselampe von J. Schober (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 170). Die sonst zur Regulirung dienenden Hähne sind durch eine leicht bewegliche Hülse ersetzt, was eine bequemere Aenderung der Flamme und eine billigere Darstellung des Apparates gestattet.
Will.

265. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Adolf Rose in Braunschweig. Verfahren zur Darstellung von kaustischem Baryt aus Schwefelbarium. (D. P. No. 9828, v. 7. Juni 1878.) Das aus Schwerspath reducirte Schwefelbarium wird mittelst Wasser und Dampf in möglichst concentrirte Lösung gebracht. Wenn in einem der systematisch angeordneten Auslaugegefäße die Lauge in nicht sehr concentrirtem Zustande längere Zeit auf 50—60° erwärmt wird, so wird fast gänzlich Bariumhydroxyd und höher geschwefeltes Schwefelbarium gebildet. Aus der concentrirten heißen Lösung krystallisirt der Aetzbaryt, mit etwas Schwefelbarium verunreinigt. In der Lösung desselben wird letzteres durch eine Auflösung von Zinkoxyd und Zink in Aetzbaryt und Schwefelzink umgewandelt. Dieses wird filtrirt, getrocknet, geglüht und in Wasser abgeschreckt. Aus der Lösung gewinnt man durch Eindampfen eine Krystallisation