

Referate.

Anorganische Chemie.

Ueber die neuen Wasserstofflinien, die Spectra der weissen Fixsterne und die Dissociation des Calciums von H. W. Vogel (*Berl. Acad. Ber.* 1880, 192). Siehe diese Berichte XIII, 274.

Ueber die Verbrennungswärme organischer Verbindungen von C. v. Rechenberg (*Journ. pr. Chem. N. F.* XXII, 1). Die Abhandlung enthält Bestimmungen der Verbrennungswärme einer grösseren Zahl organischer Substanzen mittelst der von Hohmann (vergl. diese Berichte XII, 1012) angegebenen calorimetrischen Methode. Doebner.

Ueber molekulare Erscheinungen am Zinn und Zink von C. Rammelsberg (*Berl. Acad. Ber.* 1880, 225). Das Zinn erscheint in drei Modificationen: als graues vom specifischen Gewicht 5.8; als viergliedrig krystallinisches vom specifischen Gewicht 7, wie es immer durch galvanische Fällung erhalten wird; und als zuvor geschmolzenes vom specifischen Gewicht 7.3. Die erste Modification geht beim Erwärmen auf circa 200° in die zweite und zuweilen unter nicht bekannten Umständen in die dritte Modification über. Die zweite wird weder durch Wärme noch durch Kälte verändert. Die dritte lässt sich durch Abkühlen unter 0° in die erste überführen; aber nicht jedes Zinn wird durch Kälte verändert. — In Betreff des Zinks bestätigt der Verfasser seine früheren Beobachtungen, dass rasch abgekühltes Zink sich einmal langsamer in Säuren löst, dann aber auch in hohem Grade spröde wird, gleichgiltig ob es vorher nur bis zum Schmelzen oder weit über die Schmelztemperatur erhitzt wurde, während nach Bolley die Verschiedenheit von der Temperatur beim Schmelzen und Ausgiessen herrührt. Das specifische Gewicht des verschieden behandelten Zinks fand der Verfasser immer gleich, in ziemlicher Uebereinstimmung mit den von Bolley angegebenen Zahlen. Das Zink erleidet somit keine molekulare Modification; durch den schnellen Uebergang vom flüssigen in den festen Zustand wird nur die Sprödigkeit des Metalls erhöht und demselben eine gewisse Passivität ertheilt. Schotten.

Ueber die Zersetzung des Bariumsuperoxyds im Vacuum bei dunkler Rothgluth von M. Boussingault (*Ann. chim. phys.* XIX, 464). Es ist bekannt, dass der Baryt, welcher die Fähigkeit

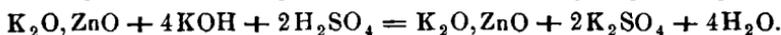
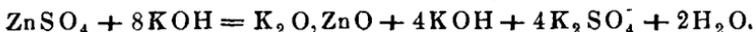
besitzt, bei Rothgluth Sauerstoff aufzunehmen und denselben bei höherer Temperatur wieder abzugeben, nachdem er kurze Zeit diesem Zwecke gedient hat, wahrscheinlich durch molekulare Veränderungen seine Reaktionsfähigkeit verliert. Verfasser hat festgestellt, dass der Baryt schon bei ca. 450° beginnt, Sauerstoff zu absorbiren, und dass das entstandene Bariumsuperoxyd bei derselben Temperatur bereits anfängt, den Sauerstoff wieder abzugeben, wenn es in ein Vacuum versetzt wird. Der so nur auf dunkle Rothgluth erhitze Baryt behält dauernd seine Reaktionsfähigkeit.

Schotten.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Michigan von A. B. Prescott (*Amer. chem. soc. II, 27*).

1) **Aluminate von Kalium und Natrium in Lösung.** Um 1 ccm einer 10tel normalen Lösung von Aluminiumsalz zu fällen und den Niederschlag gerade wieder zu lösen, sind 8 ccm einer 10tel normalen Kaliumhydroxydlösung nöthig. Das lösliche Aluminat hat also unter diesen Bedingungen die Zusammensetzung $K_2Al_2O_4$. Bei dem Natriumaluminat findet genau dasselbe Verhältniss statt. Es entspricht der Zusammensetzung $Na_2Al_2O_4$.

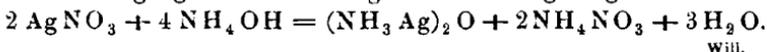
2) **Zinkoxyd in alkalischer Lösung.** Versuche mit Zinkoxyd und Natrium-, Kalium- und Ammoniumhydroxyd zeigten, dass ein Ueberschuss des Alkalis nöthig war, den Niederschlag wieder zu lösen, dass derselbe aber mit Säure wieder neutralisirt werden konnte, bevor das Zinkoxyd wieder ausfiel. Bei 17° bedarf 1 ccm normalen Zinksulfats 8 ccm normalen Kaliumhydrats, um den Niederschlag zu lösen. Hierzu wurden 4 ccm normaler Säure zugesetzt, bevor derselbe wieder erschien. 4 ccm Kaliumhydrat halten folglich 1 ccm Zinksulfat in Lösung, diese enthält also die Verbindung K_2O, ZnO .



Die Lösung mit dem Ueberschuss des Alkalis wird durch Zugabe der 12fachen Menge Wassers gefällt. 16.5 Kaliumhydrat in 1 L ist die schwächste Lösung, welche den Niederschlag mit normalem Zinksulfat überhaupt wieder auflösen kann. Eine Verdünnung bis zur Normallösung ändert die Lösungsfähigkeit nicht, bei weiterer Verdünnung nimmt dieselbe rasch ab. Diese Angaben gelten für eine Temperatur von 17°. Bei 50° ist etwa die 3fache Menge des Kaliumhydrats zur Lösung des Niederschlags nöthig. Natriumhydrat verhält sich analog. Man bedarf zur Lösung des Niederschlags eines geringeren Ueberschusses. Dieselbe wird durch das 10fache Volum Wasser wieder gefällt. Versuche mit Ammoniak ergeben die Verbindung $(NH_4)_2(O)_2ZnO$. Die Lösung wird durch das 9fache Wasservolum gefällt. Bei 50° ist zur Wiederlösung des Niederschlags nicht mehr des Ammoniaks nothig als bei 17° (Unterschied von den fixen Alkalien). Auch ist ein ge-

ringerer Ueberschuss des Ammoniaks zur Lösung des Niederschlags erforderlich.

3) Silberammoniumoxyd in Lösung. Zur Lösung eines Silbersalzes sind nahezu 2 Moleküle Ammoniumhydrat bei den verschiedensten Temperaturen und Concentrationen erforderlich. Vernachlässigt man den allerdings unbekanntem Einfluss des Ammoniumnitrats, so wird der Vorgang etwa durch folgende Gleichung dargestellt:



Will.

Notiz über antimonhaltigen Braunstein von R. Reinsch (*Journ. pr. Chem. N. F. XXII, 111*). Verf. constatirte in einem Braunstein von unbekannter Herkunft einen Antimongehalt.

Analyse eines Thorit-ähnlichen Minerals von P. Collier (*Amer. chem. soc. II, 73*). Der Verfasser hat ein neues Mineral aus der Champlain-Eisen-Region (der genaue Fundort ist nicht bekannt) analysirt. Es hat grosse Aehnlichkeit mit dem Thorit, zeigt aber einen Urangehalt von 9.96 pCt. $\text{U}_2 \text{O}_3$ neben 52 pCt. ThO . Die physikalischen Eigenschaften und die Methode der Analyse des Minerals, das Urano-Thorit genannt wurde, sind genau beschrieben. Will.

Zur Kenntniss einiger Ultramarinverbindungen von K. Heumann (*Ann. Chem. 203, 274*). Verfasser nimmt für reinstes Ultramarinblau die Zusammensetzung $2\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8 \cdot \text{Na}_2 \text{S}_2$ an und stellt sie in Beziehung mit der des Hauyns, $2\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8 \cdot \text{Na}_2 \text{SO}_3$, welcher durch Glühen im Wasserstoffstrom in weisses Ultramarin, $2\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8 \cdot \text{Na}_2 \text{S}$, übergeht. Pinner.

Einwirkung des Chlors auf Chromsesquioxyd von H. Moissan (*Compt. rend. 90, 1357*). Stark erhitztes Chromoxyd wird von Chlor bei der Temperatur des siedenden Schwefels nicht angegriffen, dagegen entsteht aus Chromoxydhydrat bei derselben Temperatur Chlorchromsäure $\text{CrO}_2 \text{Cl}_2$. Ebenso erzeugt mit nicht erhitztem Chromoxyd bei 445° feuchtes Chlor Chlorchromsäure. Das Chromhydrat hält nämlich bei 440° noch 5—10 pCt. Wasser zurück und es ist der Sauerstoff des Wassers, welcher die Oxydation des Chromoxyds bewirkt. In ähnlicher Weise wie Chlor wirkt Sauerstoff. Nicht stark erhitztes Chromoxyd vermehrt im Sauerstoffstrom bei 440° sein Gewicht und liefert einen grauschwarzen Körper, dessen Zusammensetzung annähernd CrO_2 ist und der mit Salzsäure Chlor entwickelt. Pinner.

Ueber ein neues Aluminiumsulfat (anderthalb basisches Aluminiumsulfat) von P. Marguerite (*Compt. rend. 90, 1354*). Durch Erhitzen von Ammoniakalaun, auch durch sorgfältiges Erhitzen von gewöhnlichem Alaun, durch Behandeln von neutralem Aluminiumsulfat mit Zink und durch Auflösen der genau berechneten Menge

Aluminiumhydrat in Aluminiumsulfat entsteht das neue Sulfat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, welches in gut ausgebildeten Rhomboëdern krystallisiert und sich leicht in Wasser löst. Eine gesättigte Lösung enthält bei 15° circa 45 pCt. Salz.

Pinner.

Ueber das colloïdale Eisenoxyd von L. Magnier de la Source (*Compt. rend.* 90, 1352). Verf. hat eine Anzahl Proben von Ferrum dialysatum untersucht und darin wechselnde Mengen von Eisenoxyd gefunden; von $12\text{Fe}_2\text{O}_3$ bis $30\text{Fe}_2\text{O}_3$ auf $1\text{Fe}_2\text{Cl}_6$. Dasselbe war also in letzterem Falle wie das Graham'sche Präparat zusammengesetzt. Bei lange fortgesetzter Dialyse verliert es immer mehr Eisenchlorid (schliesslich wurde ein Präparat $116\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{Cl}_6$ erhalten, welches noch Spuren von Chlor durch die Membran passiren liess) und Verfasser hält es daher für erwiesen, dass das Eisenoxydhydrat für sich allein in Lösung erhalten werden kann. Beim Verdunstenlassen im Vacuum bei $15-18^\circ$ hinterbleibt normales Eisenoxydhydrat $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ neben $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Pinner.

Beiträge zur Charakteristik der alkalischen Erden und des Zinkoxyds von G. Brügelmann (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 283). Schon in früheren Arbeiten (*Annal. Phys. Chem. N. F.* 2. 466, 4, 277, 283) hat der Verfasser nachgewiesen, dass die Oxyde des Calciums, Strontiums, Bariums und Zinks durch Erhitzen der salpetersauren Salze in krystallisirter Form gewonnen werden. Dieselben Oxyde sind unter Beifügung der Magnesia aus verschiedenem Ausgangsmaterial, aus den Hydraten, Carbonaten und Nitraten dargestellt worden und in Beziehung auf specifisches Gewicht und Krystallisations-Fähigkeit untersucht worden.

Der Kalk aus dem Hydrate und Carbonate ist amorph, aus dem Nitrate regulär, krystallisirt in Würfeln. Beide Formen haben das specifische Gewicht = 3.25.

Der Strontian aus dem Hydrate oder Carbonate amorph, specifisches Gewicht 4.51, aus dem Nitrate regulär, krystallisirt in Würfeln, specifisches Gewicht = 4.75.

Der Baryt aus dem Hydrate in optisch 1 oder 2 axigen Krystallen, spec. Gew. 5.32, aus dem Nitrate regulär, krystallisirt in Würfeln, spec. Gew. 5.72.

Die Magnesia stets amorph, spec. Gew. 3.42.

Das Zinkoxyd aus dem Hydrate und Carbonate amorph, spec. Gew. 5.47, aus dem Nitrate in hexagonalen Pyramiden, spec. Gew. 5.78.

Will.

Organische Chemie.

Zur Kenntniss der Dichloracrylsäure v. O. Wallach (*Ann. Chem.* 203, 83) ist bereits in diesen Berichten mitgetheilt. Pinner.

Ueber einige Zersetzungen der Mesoxalsäure v. C. Böttinger (*Ann. Chem.* 203, 138) ist bereits mitgetheilt. Pinner.

Die chemische Constitution organischer Körper in Beziehung zu deren Dichte und ihrem Vermögen das Licht fortzupflanzen v. J. W. Brühl (*zweiter Theil Ann. Chem.* 203, 1, *dritter Theil das. S.* 255, *Nachtrag S.* 363) ist im Auszuge vom Verfasser in diesen Berichten mitgetheilt. Pinner.

Ueber Diphenylbenzole v. H. Schmidt und G. Schultz (*Ann. Chem.* 203, 118) ist im Wesentlichen in diesen Berichten bereits mitgetheilt. Pinner.

Ueber die Phosphorescenz der organischen und organisirten Körper v. Bronislaus Radziszewski (*Ann. Chem.* 203, 305). Verfasser hat seine Untersuchungen über das Leuchten organischer Körper (vergl. *diese Berichte X, 70, 321, 493*) fortgesetzt und gefunden, dass ausser Lophin die Alkohole der Fettreihe von Amylalkohol aufwärts, Aldehyde und deren Ammoniakverbindungen, Oelsäure und andere ungesättigte Fettsäuren, deren Salze und Glyceride, ferner die ätherischen Oele u. s. w. bei Gegenwart von Kaliumhydrat, ferner bei Gegenwart von tetrasubstituirtem Ammoniumhydrat, von Cholin und Neurin im Dunkeln leuchten, wenn sie vorher dem Licht und der Luft ausgesetzt gewesen. Das Leuchten beruht auf Oxydation der leuchtenden Körper und tritt bei verschieden hoher Temperatur ein. Verfasser erklärt das Leuchten dadurch, dass Ozon bei der langsamen Oxydation zunächst entsteht und dieses so energisch weiter oxydire, dass einzelne Moleküle der leuchtenden Substanz bis zum Glühen erhitzt werden. Das Leuchten organisirter Körper hält Verfasser für vollkommen identisch mit dem Leuchten organischer Verbindungen. Pinner.

Ueber eine Verbindung des Allylalkohols mit Baryt von C. Vincent und Delachanal (*Compt. rend.* 90, 1360). Trockener Allylalkohol erwärmt sich stark mit Aetzbaryt und beim Abdampfen der vom überschüssigen Baryt getrennten Flüssigkeit hinterbleibt die Verbindung, $2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \text{BaO}$, in mikroskopischen Krystallen. Diese Verbindung ist äusserst leicht in Allylalkohol löslich und bewirkt zugleich die Löslichkeit von Barythydrat, so dass der Baryumgehalt der Krystalle stets zu hoch gefunden wird. Bei gewöhnlicher Temperatur trocknet ihre allylalkoholische Lösung zu einer amorphen Masse ein und oberhalb 100° zersetzt sie sich plötzlich unter Zurücklassung einer kohligen, sehr voluminösen Masse. Pinner.

Ueber die Aetherification der Bromwasserstoffsäure von A. Villiers (*Compt. rend.* 90, 1488). Verfasser hat die Geschwindigkeit der Aetherbildung aus Aethylalkohol und Bromwasserstoffsäure für $\frac{1}{2}$ HBr und $\frac{1}{10}$ HBr auf 1 Aeq. C_2H_6O bei gewöhnlicher Temperatur, bei 44° und bei 100° bestimmt. Bei 100° entsteht schon gewöhnlicher Aethyläther und complicirt die Reaction. Gefunden wurde in Procenten ätherificirter Säure

bei gewöhnlicher Temperatur	für $\frac{1}{2}$ HBr : C_2H_6O	für $\frac{1}{10}$ HBr : C_2H_6O
nach 1 Tag	18.3	3.8
- 78 Tagen	60.0	34.1
- 406 -	67.2	49.0
- 657 -	68.0	52.5
bei 44° nach 150 Tagen	79.6	60.0
- 100° - 150 -	88.7	80.0.

Bei Verdünnung mit Wasser hört die Aetherification bald auf. So ist sie bei gewöhnlicher Temperatur für $\frac{1}{2}$ HBr + C_2H_6O + $5H_2O$ nach 657 Tagen noch = 0, bei 44° = 4.0, bei 100° = 20.5, dagegen für $\frac{1}{10}$ HBr + C_2H_6O + $5H_2O$ selbst bei 100° noch = 0.

Pinner.

Ueber die Aetherification der Jodwasserstoffsäure und der Chlorwasserstoffsäure von A. Villiers (*Compt. rend.* 90, 1563). Bei der Fortsetzung seiner Untersuchung über die ätherbildende Kraft der Halogenwasserstoffsäuren hat Verfasser gefunden, dass die Jodwasserstoffsäure viel schneller ätherificirt, wie die Bromwasserstoffsäure. In Procenten von der Säure berechnet, bildete sich Aether bei gewöhnlicher Temperatur und bei Anwendung von

	$\frac{1}{2}$ HJ + $1C_2H_6O$	$\frac{1}{10}$ HJ + $1C_2H_6O$
sofort	33.8	0.3
nach 1 Tag	53.4	6.9
- 7 Tagen	69.1	19.9
- 78 - -	71.4	—
- 404 -	71.4	59.5
- 657 -	—	61.0.

Die Grenzwerte sind:

	Bei gew. Temp.	Bei 44°	Bei 100°
für $\frac{1}{2}$ HJ + C_2H_6O	71.4	—	94.2
- $\frac{1}{10}$ HJ + C_2H_6O	—	69.9	85.5.

Bei Gegenwart von Wasser sind die Grenzwerte niedriger und zwar:

	Bei gew. Temp.	Bei 44°	Bei 100°
für $\frac{1}{2}$ HJ + C_2H_6O + H_2O	50.1	73.3	85.0
- - - + $5H_2O$	4.7	23.3	44.9
- $\frac{1}{10}$ HJ + C_2H_6O + H_2O	4.0	15.6	27.3
- - - + $5H_2O$	0	4.5	9.3.

Bei Anwendung von Salzsäure wurden folgende Werthe gefunden:

		Bei gewöhnlicher Temperatur.	
		$\frac{1}{2}$ HCl + C ₂ H ₆ O	$\frac{1}{10}$ HCl + C ₂ H ₆ O
nach	1 Tag	Spuren	Spuren
-	8 Tagen	1.3	1.1
-	118 -	9.4	3.5
-	344 -	31.6	16.9
-	600 -	40.9	23.8
-	852 -	44.4	27.0

Bei 100° dagegen wird die Grenze schon nach 24 Stunden erreicht. Bei Gegenwart von Wasser wurden folgende Werthe gefunden:

	Bei gewöhnl. Temp. nach 719 Tagen	Bei 44° nach 221 Tagen	Bei 100° Grenzwerth
für $\frac{1}{2}$ HCl + C ₂ H ₆ O	42.5	74.3	93.3
- - + $\frac{1}{4}$ H ₂ O	28.5	66.8	89.1
- - + $\frac{1}{2}$ H ₂ O	19.6	58.9	86.0
- - + H ₂ O	7.9	45.2	79.9
- - + 2 H ₂ O	0	24.3	68.2
- - + 5 H ₂ O	0	—	34.3
- - + 15 H ₂ O	0	0	0
- $\frac{1}{10}$ HCl + C ₂ H ₆ O	26.3	73.4	96.7
- - + $\frac{1}{4}$ H ₂ O	0	24.5	83.6
- - + H ₂ O	0	—	49.1
- - + 2 $\frac{1}{2}$ H ₂ O	0	0	20.3
- - + 5 H ₂ O	0	0	0.

Pinner.

Ueber ein Hydrat des Jodmethyls von de Forcrand (*Compt. rend. 90, 1491*). Wenn man Jodmethyl an gewöhnlicher Luft auf Fliesspapier verdunsten lässt, so bilden sich Krystalle, die nach Verflüchtigung des Jodmethyls ein Wassertröpfchen zurücklassen. Diese Krystalle sind nach der Analyse ein Hydrat des Jodmethyls, 2 CH₃J + H₂O, bilden sich bei sehr niedriger Temperatur und schmelzen bei - 4°. Analoge Hydrate kann man erhalten mit Chloroform, Bromäthyl und Jodäthyl.

Pinner.

Ueber die Einwirkung von Brom- und Jodmethyl auf Methylamin von E. Duvillier und A. Buisine (*Compt. rend. 90, 1426*). Verfasser haben beim Erhitzen von Methylamin mit Brom- und Jodmethyl fast lediglich Tetramethylammoniumsalz erhalten.

Pinner.

Ueber ein Bromderivat des Nicotins von A. Cahours und A. Etard (*Compt. rend. 90, 1315*). Auf Zusatz von Brom (4 Atome) zur Lösung von Nicotin in 50 Theilen Wasser entsteht ein gelber, flockiger, harziger Niederschlag, der beim Erwärmen des Wassers auf 65—70° zum grossen Theil sich löst und beim Erkalten in Nadeln

von der Farbe des Kaliumbichromats ausscheidet. Diese Nadeln verlieren beim Erhitzen Brom und Bromwasserstoff, verkohlen dann, lösen sich in warmem Wasser, verlieren aber oberhalb 70° Brom und besitzen die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}N_2Br_4$. In mässig concentrirter Bromwasserstoffsäure lösen sie sich und lassen ein weniger roth gefärbtes Produkt sich wieder abscheiden, anscheinend das Bromhydrat des Nicotintetrabromids, welches nach Ansicht der Verfasser auch die von Huber (*Ann. Chem.* 131, 257) auf Zusatz von Brom zur ätherischen Nicotinlösung erhaltene Verbindung zu sein scheint. Durch Pottaschelösung wird das Tetrabromid tiefgreifend zersetzt. Pinner.

Ueber eine Schwefel enthaltende Acetonbasis von W. Heintz (*Ann. Chem.* 203, 236). Bei der Darstellung von Triacetondiamin unter Mitwirkung von Schwefelkohlenstoff wurde nach Entfernung der Basen als Oxalate eine Mutterlauge erhalten, die beim starken Abkühlen ein leicht zersetzliches Salz, $C_6H_{12}N_2SO_3$, abschied. Aus diesem Salz wurde ein Platindoppelsalz der Zusammensetzung $(C_3H_8N_2S \cdot HCl)_2PtCl_4$ gewonnen. Pinner.

Triacetondiamin von W. Heintz (*Ann. Chem.* 203, 336). Bei fortgesetzter Untersuchung der Einwirkung von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff auf Aceton, wobei wie Verf. früher gefunden hat, nicht Acetonin entsteht, ist es gelungen, eine weitere Acetonbase zu isoliren, die wegen der Unlöslichkeit ihres sauren Oxalats in Weingeist leicht von Diacetonamin etc. befreit werden kann. Diese Base, das Triacetondiamin, $C_9H_{20}N_2O$, entsteht auch in geringer Menge bei Abwesenheit von Schwefelkohlenstoff und ist in freiem Zustande eine dicke, leicht in Wasser lösliche Flüssigkeit. Das saure Oxalat, $C_9H_{20}N_2O \cdot 2C_2H_2O_4H_2O$, bildet farblose, monosymmetrische Prismen, ist leicht in Wasser, nicht in Weingeist und Aether löslich und schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung. Das neutrale Oxalat, $C_9H_{20}N_2O \cdot C_2H_2O_4$, ist leichter in Wasser löslich als das saure, fast unlöslich in Weingeist und krystallisirt in zarten, flachen Nadeln. Das Chlorhydrat scheidet sich beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung allmählich in grossen, farblosen Prismen aus. Beim anhaltenden Kochen mit Wasser zersetzt es sich in Salmiak und das Chlorhydrat des Triacetonamins. Pinner.

Ueber die Zersetzung der Brommethacrylsäure durch Aetzkali von A. R. Friedrich (*Ann. Chem.* 203, 351). Bei der Darstellung der Brommethacrylsäure aus Citradibrombrenzweinsäure entsteht in geringer Menge Propionaldehyd. Das Kaliumsalz der Brommethacrylsäure wird beim Erhitzen in wässriger oder weingeistiger Lösung auf $160-170^{\circ}$ zersetzt unter Bildung von Bromkalium, Allylen, Grubengas und Essigsäure. Pinner.

Ueberführung des Amylens und des Valerylens in Cymol und Benzolkohlenwasserstoffe von G. Bouchardat (*Compt. rend. 90, 1560*). Verf. hat 8 kg constant siedenden Gährungsamylalkohol mittelst Chlorzink in Amylen übergeführt und gefunden, dass das Amylen stets Amylwasserstoff, C_5H_{12} , bei 32° siedend, enthält, dass ferner die niedrig siedenden Antheile ($20-25^\circ$) nicht aus isomerem Amylen bestehen, sondern ihre Flüchtigkeit beträchtlichen Beimengungen von Aethylen, Propylen und Butylen verdanken und dass das reine Amylen bei 42° siedet. Dieses Amylen wurde in Amylenbromid, Bromamylen und dann in Valerylen verwandelt. Das rohe Valerylen wurde dann durch Hitze in Divalerylen, $C_{10}H_{16}$, polymerisirt, die zwischen $170-190^\circ$ siedenden Antheile in zwei Volumen Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 2 Atomen Brom versetzt, dann das entstandene Bromid erst durch Erhitzen, schliesslich zur Vollendung der Reaktion durch weingeistige Kalilauge zersetzt. Von den so erhaltenen Kohlenwasserstoffen wurde der zwischen $170-190^\circ$ siedende Antheil mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, um das der Reaktion eingangene Divalerylen zu verharzen. Bei der Destillation des von der Schwefelsäure nicht veränderten Antheils wurde ein Kohlenwasserstoff, bei $170-185^\circ$ siedend, erhalten, der die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$ besass und durch rauchende Schwefelsäure in die Sulfonsäure und dann in deren Bariumsalz übergeführt wurde. Es entstanden zwei Bariumsalze, die durch ihre verschiedene Wasserlöslichkeit von einander getrennt sich als cymolsulfonsaures und mesitylensulfonsaures Salz erwiesen. Pinner.

Ueber zwei Azodisulfobenzolsäuren von H. v. Reiche (*Ann. Chem. 203, 64*). Die beiden von Heintzelmann dargestellten Nitrodifulfobenzolsäuren wurden als Baryumsalze mit Zinkstaub gekocht und so die beiden Azoderivate gewonnen. α -Azodisulfobenzolsäure, $C_{12}H_{10}N_2S_4O_{12}$, hinterbleibt beim Verdunsten ihrer Lösung als dunkler Syrup, der über Schwefelsäure krystallinisch wird und dann an der Luft schnell wieder zerfliesst. Das Kaliumsalz enthält $3 H_2O$, wird bei 200° wasserfrei, bräunt sich bei 240° und bläht sich bei 260° auf. Das Ammoniumsalz ist sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich. Das Baryumsalz bildet feine weisse Nadeln mit $5 H_2O$, die erst bei 220° wasserfrei werden. Das Bleisalz ist ein leicht lösliches krystallinisches Pulver. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Phosphorpentachlorid unter Zusatz von Phosphoroxychlorid auf 120° entsteht ein ziegelrother amorpher Körper, der aus Benzol in braunen Körnern sich abscheidet, bei 260° ohne zu schmelzen sich zersetzt und vielleicht das Chlorid ist. Durch Ammoniak wird derselbe in ein gelbliches, schwer lösliches Pulver verwandelt, welches bei 260° sich ebenfalls zersetzt. Durch Zinnchlorür scheint die Azoverbindung in die Hydrazosäure überzugehen, deren neutrales Kalium-

salz $2 \text{H}_2\text{O}$, deren saures Kaliumsalz $2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, deren Baryumsalz anscheinend $7\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ und deren Bleisalz $4 \text{H}_2\text{O}$ enthält. Alle Salze sind leicht in Wasser löslich. Durch salpetrige Säure wird sie in Metadisulfobenzolsäure übergeführt. Die β -Azodisulfobenzolsäure bildet ein Kaliumsalz mit $3 \text{H}_2\text{O}$ und ein Baryumsalz mit $4 \text{H}_2\text{O}$. Das Chlorid bildet bereits bei 58° schmelzende Nadeln, das Amid feine weisse, bei 222° schmelzende Nadeln. Die aus ihr mittelst Zinnchlorür dargestellte Hydrazosäure bildet ein leicht lösliches Kalium- und Baryumsalz und wird durch salpetrige Säure in die Diazoverbindung übergeführt. Das Kaliumsalz der letzteren, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{SO}_3\text{K}_1 \left\langle \begin{array}{c} \text{SO}_3 \\ \vdots \\ \text{N}_2 \end{array} \right\rangle$, ist ein graues, durch warmes Wasser sich zersetzendes Pulver. Pinner.

Ueber zwei Azosulfotoluolsäuren von A. T. Neale (*Ann. Chem.* 203, 73). Azosulfotoluolsäure aus o-Nitroparasulfotoluolsäure durch Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge dargestellt, krystallisirt mit $7\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ in langen, rosenrothen, glänzenden Prismen, verkohlt bei 180° und löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Das Kaliumsalz, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{K}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6 + 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, bildet rothe, schwer in kaltem Wasser lösliche Prismen, das Baryumsalz enthält $4 \text{H}_2\text{O}$ und bildet sehr schwer lösliche, rothe Prismen, das Calciumsalz mit $5 \text{H}_2\text{O}$ ziemlich leicht lösliche, rothe Krystalle, das Bleisalz mit $4 \text{H}_2\text{O}$ feine rothe, schwer lösliche Prismen. Das Chlorür krystallisirt aus Benzol mit $2 \text{C}_6\text{H}_6$ in langen, feinen, rothen, schnell verwitternden Prismen, ist sehr schwer in Aether löslich und schmilzt bei 220° . Das Amid ist nicht ganz rein erhalten worden. Die Hydrazotoluolsulfonsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6 + 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, aus der Azosäure mittelst Zinnchlorür erhalten, ist ein weisses, sehr schwer lösliches Krystallpulver, das allmählich an der Luft und namentlich in alkalischer Lösung unter Rothfärbung in die Azosäure sich zurückverwandelt. Das Kaliumsalz bildet wasserfreie, leicht lösliche Krystalle, das Baryumsalz mit $5 \text{H}_2\text{O}$ durchsichtige, farblose, verwitternde, sehr leicht lösliche Krystalle, das Calciumsalz mit $3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ leicht lösliche, verwitternde, wasserhelle, monosymmetrische Prismen, das Bleisalz mit $2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ leicht lösliche, kleine, harte Krystalle. Das Chlorür konnte nicht gewonnen werden. Bei der Darstellung der Azosäure wurde die Nitrosäure einmal bis zur Entfärbung gekocht und dadurch als Hauptprodukt die Amidotoluolsulfonsäure erhalten. Die zweite Azosulfotoluolsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6 + 7\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, aus der p-Nitroorthosulfotoluolsäure gewonnen, krystallisirt in braunen, schlecht ausgebildeten Rhomboëdern, die bei 100° in ihrem Krystallwasser schmelzen, bei 145° wasserfrei werden und bei 190° verkohlen. Das Kaliumsalz ist hellgelb und enthält $3 \text{H}_2\text{O}$, das Baryumsalz mit $1 \text{H}_2\text{O}$ ist ein hell orangegeletter Niederschlag, das Calciumsalz mit $3 \text{H}_2\text{O}$ bildet hellgelbe, leicht lösliche Krystalle, das Bleisalz mit $2 \text{H}_2\text{O}$ dunkelbraune, leicht lösliche

Krystalle, das Chlorür krystallisirt aus Benzol in tief roth gefärbten, bei 194° schmelzenden Krystallen, das Amid ist eine gelbe, bei 270° schmelzende, krystallinische Masse. Die Hydrazosäure konnte nicht dargestellt werden. Beim anhaltenden Kochen der Nitrotoluolsulfonsäure mit Zinkstaub und Kalilauge entsteht die Amidosäure.

Pinner.

Beiträge zur Geschichte der Orcine: Betaorcinol und einige seiner Derivate von John Stenhouse und Charles und E. Groves (*Ann. Chem.* 203, 285). Verfasser haben jetzt die das Betaorcine, oder wie sie es nun nennen Betaorcinol, liefernde Flechtensäure isolirt und ausserdem das Betaorcinol selbst eingehender untersucht. Sorgfältig ausgesuchte *Usnea barbata* wurde mit 20 Theilen Wasser 16 Stunden lang aufgeweicht und mit einer aus $\frac{1}{10}$ Theil Kalk hergestellten dünnen Kalkmilch ausgezogen (die herausgenommene Flechte wird noch mehrmals mit kleineren Mengen dünner Kalkmilch behandelt), der Auszug mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag noch feucht am Rückflusskühler und bei sorgfältigster Vermeidung von Luftzutritt 3—4 Stunden mit 1 Theil Kalk und 40 Theilen Wasser gekocht, wodurch die Usninsäure in das unlösliche, basische Kalksalz, die sie begleitende Flechtensäure in Kohlensäure und Betaorcinol zersetzt wird, dann die Lösung durch ein Vacuumfilter in die zur Neutralisation des Kalks eben hinreichende Menge verdünnter Salzsäure hineinfltrirt, das Filtrat mit Essigsäure stark angesäuert, wieder filtrirt, auf $\frac{1}{3}$ eingedampft, vom ausgeschiedenen Theer (der noch mit Wasser auszukochen ist) abgossen und weiter verdampft. Das auskrystallisirte, unreine Betaorcinol wurde in 50 Theile heissem Benzol gelöst, die Lösung verdampft und der Rückstand mehrere Male aus Wasser umkrystallisirt.

Es schmilzt bei 163°, ist schwer in kaltem Wasser löslich, giebt mit Hypochloriten eine hellcarmoisinrothe, mit Ammoniak sehr schnell eine lichtrothe, beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge und etwas Chloroform eine tiefrothe Färbung. Setzt man eine Lösung von Betaorcinol in 50 Theilen Wasser zu überschüssigem Chlorhydrat, so scheidet sich Tetrachlorbetaorcinol, $C_8H_6Cl_4O_2 = C_6(CH_3)_2Cl_2(OCl)_2$, aus, welches aus Petroleumäther in grossen, farblosen Prismen krystallisirt, bei 109° schmilzt und unlöslich im Wasser, leicht löslich in Aether und Benzol ist. Beim Kochen mit mässig starker Jodwasserstoffsäure (15 pCt. Jod enthaltend) und etwas amorphem Phosphor wird es zu Dichlorbetaorcinol, $C_8H_8Cl_2O_2$, reducirt, welches lange, farblose, bei 142° schmelzende Nadeln bildet und in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich ist. In ähnlicher Weise, aber viel langsamer, bildet sich beim Eintragen von Betaorcinol in überschüssiges Bromwasser Tetrabrombetaorcinol, $C_8H_6Br_4O_2$, welches in bei 101° schmelzenden, farblosen Prismen krystallisirt und leicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich ist. Durch Jodwasserstoffsäure

wird es zu Dibrombetaorcinol, $C_8H_8Br_2O_2$, reducirt, es ist aber besser, diese Verbindung direct durch Eintragen von Betaorcinol in Schwefelkohlenstoff gelöstes Brom darzustellen, da bei Abwesenheit von Wasser selbst bei stark überschüssigem Brom sich nur das Dibromderivat bildet. Das beim Eindampfen erhaltene Dibrombetaorcinol krystallisirt aus Petroleumäther in langen, bei 155° schmelzenden Nadeln, die durch Bromwasser leicht in das Tetrabromprodukt übergeführt werden. Durch Einwirkung von Jod und Bleioxyd auf eine ätherische Lösung von Betaorcinol entsteht Monojodbetaorcinol, $C_8H_8JO_2$, und krystallisirt nach Verjagung des Aethers aus Petroleumäther in bei 93° schmelzenden Krystallen, die sehr leicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, spärlich in Wasser, leichter in verdünntem Weingeist sich lösen. Beim Eintragen einer wässerigen Lösung von Betaorcinol in mit Wasser verdünnte Nitrosylschwefelsäure scheidet sich Nitrosobetaorcinol, $C_8H_9NOO_2$, als glänzend orangerother Niederschlag aus, der mässig in heissem Wasser, leicht in Weingeist löslich ist, daraus aber nicht leicht wieder krystallisirt erhalten werden kann. Aus heissem Eisessig, worin es sehr leicht löslich ist, krystallisirt es in kleinen rothen, glänzenden Prismen. Ein Nitrobetaorcinol konnte nicht in krystallisirtem Zustande gewonnen werden. Die Säure, welche das Betaorcinol liefert und Barbatinsäure genannt wird, kommt nur in sehr geringer Menge neben der Usninsäure in *Usnea barbata* vor und ist in der Weise gewonnen worden, dass der mit Salzsäure aus dem Kalkauszuge der Flechte erhaltene Niederschlag nach dem Trocknen mit 40 Theilen heissem Benzol digerirt und die filtrirte Lösung auf $\frac{1}{4}$ eingedampft wurde. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden mit Aether (10 Theile) ausgezogen, die ätherische Lösung abdestillirt, der Rückstand mit kaltem Aether, welcher die Usninsäure nur spärlich löst, behandelt, zur Lösung das gleiche Volum Benzol gesetzt und nun der Aether und ein Theil des Benzols abdestillirt. Es schied sich nahezu reine Barbatinsäure aus, die aus Benzol umkrystallisirt die Zusammensetzung $C_{19}H_{20}O_7$ besitzt, farblose Nadeln oder Blättchen bildet, bei 186° schmilzt und in höherer Temperatur unter Entwicklung von Kohlensäure und Betaorcinol sich zersetzt. Sie ist wahrscheinlich Dimethylevernsäure und vielleicht identisch mit der von Hesse aus *Usnea barbata* gewonnenen Usnetinsäure.

Pinner.

Ueber die Constitution des Phenanthrens von G. Schultz (*Ann. Chem.* 203, 95). Von der zum grossen Theil in diesen Berichten bereits kurz mitgetheilten Abhandlung ist Folgendes nachzutragen. Der Dimethyläther der Diphensäure krystallisirt in grossen glänzenden, bei 73.5° schmelzenden, monosymmetrischen Prismen. Das bei 157° schmelzende neben Benzidin bei der Destillation der Diamidodiphensäure mit Kalk entstehende Diamidofluoren (vergl. diese *Berichte* XII, 235)

entsteht auch bei der Reduktion des Dinitrofluorens, krystallisirt in meist bräunlich oder grau gefärbten Nadeln und liefert wie Benzidin ein schwer lösliches Sulfat, ferner eine in weissen Blättchen krystallisirende, oberhalb 250° sich zersetzende Diacetylverbindung, $C_{13}H_8(NHC_2H_3O)_2$. Beim Nitriren des Diphenylenketons mit kalter rauchender Salpetersäure entsteht Mononitrodiphenylenketon, $C_{13}H_7NO_2O$, welches in gelben, bei 220° schmelzenden und leicht sublimirbaren Nadeln krystallisirt, während durch warme Salpetersäure Dinitrodiphenylenketon, $C_{13}H_6O(NO_2)_2$, sich bildet, welches dem Anthrachinon ähnliche bei 290° schmelzende Nadeln darstellt. Beim Nitriren der Diphensäure entsteht ausser der bekannten Dinitroverbindung eine Isodinitrodiphensäure, welche durch ihr sehr leicht lösliches Barytsalz von der isomeren Verbindung getrennt werden kann. Ferner entsteht bei der Darstellung des Dinitrophenanthrenchinons in beträchtlicher Menge eine leichter lösliche, nicht völlig rein darstellbare Substanz, welche bei der Oxydation die β -Dinitrodiphensäure liefert. Dieselbe ist sehr schwer in heissem Wasser, leicht in Weingeist löslich und krystallisirt in feinen, bei 297° schmelzenden Nadeln. Ihr Baryumsalz enthält $4H_2O$, ihr Dimethyläther schmilzt bei $131-132^{\circ}$, der Methyläther der α -Säure bei $177-178^{\circ}$.

Pinner.

Darstellung des Indolins und seiner Verbindungen von E. Giraud (*Compt. rend. 90, 1429*). Das von Schützenberger entdeckte Indolin $C_{16}H_{14}N_2$ entsteht leicht bei mehrtägiger Einwirkung von Natriumamalgam auf in sehr verdünnter Natronlauge gelöstes Flavindin, $C_{32}H_{24}N_4O_3$, und scheidet sich aus der Lösung als blassgelbes Pulver aus, das durch Auflösen in Weingeist und Fällen mit Wasser oder durch Sublimation gereinigt werden kann. Durch Chlor wird es in Dichlorindolin, $C_{16}H_{12}N_2Cl_2$, durch Salpetersäure in orangegelbes Dinitroindolin, $C_{16}H_{12}N_2(NO_2)_2$, durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf 180° in Indolindisulfonsäure übergeführt.

Pinner.

Ueber die Umwandlung des Terpentins in Cymol von Bruère (*Compt. rend. 90, 1428*). Beim 10—15stündigen Erhitzen gleicher Moleküle von Terpentinsöl und neutralem Schwefelsäureäthyläther auf 120° entsteht Cymol, schweflige Säure und Aethyläther. Als Zwischenprodukt scheint eine leicht zersetzliche Verbindung, $C_{10}H_{16} \cdot SO_4 \cdot C_2H_5$, zu entstehen.

Pinner.

Ueber die Rinde von *Alstonia spectabilis* v. O. Hesse (*Ann. Chem. 230, 170*). In dieser eigentlichen Alstoniarinde sind von Hesse ausser dem von Scharlée Alstonin benannten Alkaloid, welches Hesse Alstonamin nennt, Ditamin (0.132 pCt.), Echitamin (0.808 pCt.) und Echitenin aufgefunden worden.

Pinner.

Ueber die Alkaloide der Diatarinde v. O. Hesse (*Ann. Chem. 203, 144*). Verfasser beschreibt jetzt die Alkaloide dieser früher schon

(*Ann. Chem.* 178, 56) von ihm untersuchten Rinde und führt für dieselben neue Namen ein. Die Gewinnung der Basen geschah in der Weise, dass der aus der zerkleinerten Rinde erhaltene heisse weingeistige Auszug verdampft, der Rückstand mit verdünnter Essigsäure angesäuert und die klare Lösung mit Soda übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt wurde. Es wurden so aus 10 kg Rinde 0.4 g einer Base erhalten, die durch Ammoniak aus ihrer Salzlösung fällbar ist und deren Zusammensetzung aus einer Analyse des amorphen Platinsalzes zu $C_{16}H_{19}NO_2$ angenommen wird. Hesse nennt sie Ditamin. Die vom Ditamin befreite alkalische Lösung wurde mit Essigsäure neutralisirt, auf $\frac{1}{15} - \frac{1}{10}$ vom Gewicht der Rinde eingedampft, etwas Salzsäure hinzugefügt und so viel Kochsalz zugesetzt, bis der harzige Niederschlag seine Form beim Stehen nicht mehr änderte. Das mit concentrirter Salzsäure gewaschene und aus salzsaurem Wasser umkrystallisirte Chlorhydrat wird mit festem Kaliumhydrat zersetzt und die freie Base mit Aether oder Chloroform ausgeschüttelt. Diese Base, welche identisch mit dem von Harnack untersuchten „Ditaïn“ ist, nennt Hesse **Echitamin**. Sie hinterbleibt aus ätherischer Lösung amorph, krystallisirt aber aus starkem Weingeist oder Aceton in glasglänzenden, schief abgestumpften dicken Prismen, die lufttrocken $C_{22}H_{28}N_2O_4 + 4H_2O$ zusammengesetzt sind, bei 80° im luftverdünnten Raum $3H_2O$ verlieren, bei 150° wasserfrei werden.¹⁾ Sie ist ziemlich leicht in Wasser, noch leichter in Weingeist löslich, ist frisch gefällt ziemlich leicht in Aether und Chloroform, sehr wenig in Benzol, kaum in Petroleumäther löslich und reagirt stark alkalisch. Das Hydrat, $C_{22}H_{28}N_2O_4 \cdot H_2O$, schmilzt und zersetzt sich bei 206° , ist linksdrehend, färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure vorübergehend purpurroth, um im letzteren Fall nach kurzer Zeit intensiv grün zu werden, giebt mit Brom einen gelben, flockigen Niederschlag und wird auch durch concentrirte Salzsäure allmählich purpurroth. Es setzt aus Salmiak Ammoniak, sogar aus Chlornatrium und Chlorkalium die Alkalien in Freiheit. Das Chlorhydrat, $C_{22}H_{28}N_2O_4HCl$, bildet farblose, glänzende Nadeln, die schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in starker Salzsäure und in Kochsalzlösung sind. Das Platindoppelsalz mit $3H_2O$ ist ein gelber, flockiger, schwer löslicher, das Golddoppelsatz ein bräunlich gelber, amorpher Niederschlag. Das Bromhydrat enthält $2H_2O$ und verhält sich in seiner Löslichkeit wie das Chlorhydrat, ebenso das noch schwerer lösliche, wasserfreie Jodhydrat. Das Rhodanid scheidet sich in der Kälte in fast unlöslichen, farblosen Prismen ab, das Bicarbonat, $C_{22}H_{28}N_2O_4 \cdot H_2CO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$, durch Einleiten von Kohlensäure in die ätherische Lösung

¹⁾ Das Hydrat, $C_{22}H_{28}N_2O_4 \cdot H_2O$, hält Hesse für ein Ammoniumhydroxyd und nennt es demgemäss Echitammiumhydroxyd.

der Base zu erhalten, wird im Exsiccator wasserfrei und entlässt die Kohlensäure bei 100—110°. Das Oxalat ist sehr leicht in Wasser, schwer in absolutem Weingeist löslich, das Sulfat ist äusserst leicht in Wasser löslich, das Tartrat sehr leicht in Weingeist, etwas schwerer in Wasser löslich, das Acetat ein allmählich krystallinisch erstarrender Syrup, das Benzoat ist amorph und leicht löslich, ebenso das Salicylat; das Pikrat und das Tannat sind amorphe Niederschläge. Das Echitaminhydrat färbt sich in wässriger Lösung an der Luft in Folge von Oxydation bald gelb, schliesslich braun, ebenso wird es beim Erhitzen an der Luft auf 110—120° oxydirt. Das so entstehende Oxyechitamin ist sehr schwer in Wasser, leicht in Weingeist, ziemlich leicht in Chloroform löslich, schmeckt stark bitter und ist sehr leicht in Salzsäure löslich. Seine Salze sind amorph und leicht veränderlich. — Aus der bei der Gewinnung des Echitamins resultirenden Mutterlauge lässt sich mittelst Chloroform ein drittes Alkaloïd ausschütteln, das **Echitenin**, $C_{20}H_{27}NO_4$, eine bräunliche, amorphe Masse, die oberhalb 120° schmilzt, leicht in Weingeist, in Chloroform und Aether sich löst, aus etwas concentrirter saurer Lösung durch Ammoniak und durch Soda gefällt wird und amorphe Salze bildet. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit röthlich violetter, in Salpetersäure mit purpurrother Farbe, die schnell in Grün, endlich in Gelb übergeht. Sein Platindoppelsalz ist ein gelber, flockiger Niederschlag, das Quecksilberdoppelsalz, $(C_{20}H_{27}NO_4 \cdot HCl)_2HgCl_2 \cdot 2H_2O$, ein blassgelbes, amorphes Pulver. Das von Harnack beschriebene krystallisirte Ditaïn hält Hesse für das Carbonat oder Chlorhydrat des Echitamins.

Pinner.

Physiologische Chemie.

Vorläufige Mittheilung einiger neuer Guanin-Reaktionen von Stefano Capranica (*Zeitschr. physiol. Chemie* IV, 233—236). Das Guanin giebt mit Picrinsäure, mit chromsaurem Kali und mit Ferricyankalium Verbindungen, welche sich von denen des Xanthin und Sarkin in charakteristischer Weise unterscheiden. Das Guaninpicrat bildet mikroskopische, sehr feine, orange-gelbe, in warmem Wasser wenig lösliche, in kaltem fast unlösliche Krystalle, die sich pinselförmig gruppieren. Das entsprechende Salz des Sarkin erscheint in prismatischen, kaum gelb gefärbten Nadeln, welche in Wasser viel leichter löslich sind. Das Xanthinsalz wird nicht beschrieben. Mit chromsaurem Kali entstehen in Guaninlösungen orange-rothe, prismatische, das Licht polarisirende, in Wasser äusserst wenig lösliche Krystalle. Die Xanthin- und Sarkin-Verbindungen sind

in Wasser löslich. Ferricyankalium giebt mit Guaninlösungen Krystalle von gelbbrauner Farbe und prismatischer Form, welche das Licht nur wenig polarisiren und in warmem Wasser unter theilweiser Zersetzung löslich sind. Xanthin und Sarkin geben keine Reaktion mit Ferricyankalium.

C. Preusse.

Ueber das Vorkommen und die Entstehung von Methylamin und Methylharnstoff im Harn von Dr. J. Schiffer (*Zeitschrift physiol. Chemie IV, 237—247*). Auf Grund von Fütterungsversuchen kommt Verfasser zu dem Resultat, dass das im Harn besonders der Fleischfresser auftretende Methylamin und der im Harn der Pflanzenfresser erscheinende Methylharnstoff dem Kreatin seine Entstehung verdanke, das sich im Organismus höchst wahrscheinlich in Methylguanidin und Oxalsäure und weiter in Methylamin, Kohlensäure und Ammoniak zerlege. Beim Fleischfresser wird das Methylamin direkt ausgeschieden, beim Pflanzenfresser nach seiner Umwandlung in Harnstoff. Zum Nachweis des Methylamin wurde die Hofmann'sche Isonitrilreaktion benutzt.

C. Preusse.

Ueber die Aufnahme und Ausscheidung des Eisens, zweite Abhandlung, von Dr. E. W. Hamburger (*Zeitschr. physiol. Chemie IV, 248—252*). Werden Hunden neben dem in der Nahrung enthaltenen Eisen Eisensalze gegeben, so nimmt der Körper davon nur minimale Mengen auf. Die Ausscheidung geschieht vorwiegend durch den Harn; die Galle und die übrigen Darmsecrete betheiligen sich daran nur wenig.

C. Preusse.

Zur Lehre vom Pepton von Dr. Franz Hofmeister (*Zeitschr. physiol. Chemie IV, 253—281*). Nach Aufzählung der früher üblichen Methoden der Behandlung des Harns zum Nachweis von Pepton in demselben, welche für nicht völlig vorwurfsfrei erklärt werden, giebt Verfasser folgendes Verfahren als das beste zur Darstellung des Peptons an: Eiweisshaltige Harne müssen von Eiweiss befreit werden, entweder durch Fällen mit essigsaurem Blei unter nachfolgendem Kochen mit Bleioxyd, um die überschüssige Essigsäure abzustumpfen, oder durch Kochen mit essigsaurem Eisenoxyd in ganz schwach saurer Lösung. Die Filtrate werden darauf mit Gerbsäurelösung gefällt, der Niederschlag gesammelt, mit Gerbsäure- und schwefelsaure Magnesia-haltigem Wasser gewaschen und mit Barytwasser zerlegt. In dem Filtrat findet sich das etwa vorhandene Pepton. Statt der Gerbsäure lässt sich auch Phosphorwolframsäure in stark salzsaurer Lösung zur Fällung des Peptons verwenden. Der entstandene Niederschlag wird im Uebrigen ebenso wie der gerbsäure behandelt. Die vorerwähnte Fällung des Harns mit essigsaurem Blei hat, auch wenn Eiweiss nicht zugegen ist, den Vortheil, den Harn zu entfärben, und einen etwa vorhandenen mucinartigen Körper, der wie die Pep-

tone Biuretreaktion geben kann, zu beseitigen. Das gefundene Pepton wird auf Grund der Rothfärbung mit Millons Reagens für Eiweisspepton, herstammend von Zerfallsprodukten weisser Blut- resp. Eiterkörperchen, erklärt.

C. Preusse.

Ueber den Inhalt einer Lymphcyste von C. Preusse (*Zeitschr. physiol. Chemie IV, 282—283.*) Die gelbe, alkalisch reagirende Flüssigkeit hatte ein spezifisches Gewicht von 1.019 und enthielt in 100 Theilen 95.5 Wasser und 4.5 feste Bestandtheile. Die letzteren setzten sich zusammen aus 3.63 pCt. organischen Substanzen, bestehend aus 0.14 pCt. Fibrin, 3.37 pCt. Eiweiss, 0.13 pCt. Extraktivstoffen und 0.87 pCt. Asche, von welcher eine detaillirte, quantitative Analyse mitgetheilt ist.

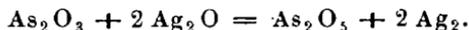
C. Preusse.

Wirkung von Thonerdesalzen auf die Magenflüssigkeit bei dem Verdauungsprocess von H. A. Mott (*Amer. chem. soc. II, 13*). Die giftige Wirkung dieser Salze ist durch Versuche an Hunden festgestellt worden, die man mit Gebäck aus Alaun oder andere Thonerdesalze enthaltendem Mehl fütterte. Es tritt eine Störung des Verdauungsprocesses ein, indem die lösende Kraft der Magenflüssigkeit auf Fibrin und Eiweisssubstanzen aufgehoben wird. Bei anhaltendem Genuss von Alaun- etc. haltigen Speisen lässt sich die Thonerde in den verschiedensten Organen nachweisen, da die Aluminiumsalze nicht durch den Körper durchgehen, sondern sich in den betreffenden Organen anhäufen, indem sie deren Funktionen stören.

Will.

Analytische Chemie.

Neue Methode zur quantitativen Bestimmung der arsenigen Säure bei Anwesenheit von Arsensäure von L. Mayer (*Journ. pr. Chem. N. F. XXII, 103*). Die Methode beruht auf der Eigenschaft der arsenigen Säure in der Siedhitze aus ammoniakalischen Silberlösungen metallisches Silber zu reduciren nach der Gleichung



Reine arsenige Säure oder Gemenge von arseniger und Arsensäure wurden durch Ammoniak in Lösung gebracht und mit überschüssigem Silbernitrat $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Das reducirte Silber scheidet sich pulverig ab und wird mit warmem Ammoniak und salmiakhaltigem Wasser gewaschen. Sollte sich ein Theil des Silbers als Spiegel abscheiden, so löst man in Salpetersäure, fällt als Chlorsilber und giebt dies zur Hauptmasse des Silbers. Die kleinen Mengen von Chlorsilber werden beim Glühen durch die Filterkohle reducirt. In Gemengen

von arseniger Säure und Arsensäure bestimmt man zunächst erstere nach der beschriebenen Methode, wobei sie zu Arsensäure oxydirt wird und nachher gemeinschaftlich mit der ursprünglich vorhandenen Arsensäure bestimmt werden kann. Die Differenz ergibt dann die Menge der letzteren. Die Resultate sind gut. will.

Zur elektrolytischen Bestimmung des Silbers von H. Fresenius und F. Bergmann (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 324). In Uebereinstimmung mit Luckow (*Zeitschr.* 19, 1 ff.) wurde gefunden, dass das Silber sowohl aus neutralen, wie aus freie Säure enthaltenden salpetersauren Lösungen leicht vollständig ausgefällt wird. Aus concentrirten und aus neutralen Lösungen fällt dasselbe nur in flockigem Zustande, so dass es leicht von der Elektrode abfällt und nicht gut gewogen werden kann. Aus verdünnten Lösungen, die freie Säure enthalten, gelingt es, dasselbe mittelst eines schwachen Stromes in compakter Form niederzuschlagen. Die günstigsten Verhältnisse bieten 200 ccm Flüssigkeit mit 0.03—0.04 g Silber und 3—6 g freier Salpetersäure bei einer Entfernung der Elektroden von 1 cm und einer Stromstärke von 100—150 ccm Knallgas in der Stunde. will.

Zur elektrolytischen Bestimmung des Nickels und Kobalts von H. Fresenius und F. Bergmann (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 314). Gips und Luckow haben schon darauf aufmerksam gemacht, dass Kobalt und Nickel auf elektrolytischem Wege bestimmt werden können. Es ist bekannt, dass die beiden Metalle aus Lösungen, welche freie Mineralsäuren enthalten, durch den elektrischen Strom nicht gefällt werden können, wohl aber aus ammoniakalischen Lösungen, aus solchen in Cyankalium und aus den mit essigsaurem, weinsaurem oder citronensaurem Alkali versetzten neutralen schwefelsauren Lösungen. Die ammoniakalischen Lösungen müssen einen genügenden Ueberschuss an freiem Ammoniak enthalten. Begünstigt wird die Ausfällung durch die Anwesenheit von schwefelsaurem Ammon und nach Chevey und Richards durch phosphorsaures Natron, beeinträchtigt durch die Gegenwart von Chlorammonium. In Beziehung auf die Apparate, deren sich die Verfasser zur weiteren Untersuchung des Gegenstandes bedienen, muss auf das Original verwiesen werden. Die Resultate sind in zwei Tabellen zusammengestellt. Die Ausfällung gelingt am besten, wenn bei einer Stromstärke von 300 ccm Knallgas in der Stunde und einer Entfernung der Elektroden von $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ cm 200 ccm Flüssigkeit der Zersetzung unterworfen werden, in welchen 0.1—0.15 g Nickel als schwefelsaures Nickeloxydul, 2.5—4 g Ammoniak und 6 bis 9 g wasserfreies schwefelsaures Ammon enthalten sind. Unter die angegebene Menge Ammoniak darf man nicht herabgeben, mehr Ammoniak schadet für die Bestimmung nichts, verlangsamt aber die Operation. Als Reagens auf Nickel wie Kobalt zur Controlle, ob

alles ausgefällt sei, diene Kaliumsulfocarbonatlösung. Die günstigsten Verhältnisse zur Abscheidung des Kobalts sind genau dieselben, wie für Nickel. Beide lassen sich sehr gut gemeinschaftlich aus den Lösungen abscheiden. Das Ammoniak kann durch kohlen-saures Ammoniak ersetzt werden, doch erfordert dann die Operation viel mehr Zeit. Chlorammonium, wie auch salpetersaures Ammoniak, wirken nachtheilig. Die Gegenwart von phosphorsaurem Natron schadet nicht, wirkt aber auch nicht besonders günstig. will.

Ueber die Bestimmung des freien in Wasser gelösten Sauerstoffs von J. König und C. Krunch (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 259). Vergleichende Versuche zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs 1) nach der Bunsenschen Methode (mittelst des von E. Reichardt (*Zeitschr. anal. Chem.* 11, 271) und des von Jacobsen und Behrens construirten, von Tornoe (*Journ. pr. Chem. N. F.* XIX, 2109) beschriebenen Apparats; 2) nach der Mohr'schen, und 3) nach der Schützenberger und Risler'schen Methode ausgeführt, haben folgende Resultate geliefert.

Der Reichardt'sche Apparat erwies sich zu einer quantitativen Bestimmung der in Flüssigkeiten eingeschlossenen Gasmenge als nicht geeignet. Es geschieht leicht, dass durch das Ein- und Ausfließen des Wassers aus der letzten Flasche in die Sammelflasche der Gase (siehe die Zeichnung im Original) Luft von aussen in die letztere eingeführt wird. Vermeidet man dieses durch Kochen des Wassers in der letzten Flasche, so kann doch das aus der Sammelflasche austretende Wasser leicht Luft, die aus dem zu untersuchenden Wasser herrührt, mit fortreissen und so einen Verlust bedingen. Der Umstand, dass auch in diesem letzteren Falle mehr Luft gefunden werde, als den Bunsen'schen Absorptionscoefficienten entspricht, macht wahrscheinlich, dass diese Absorptionscoefficienten der Luft für Wasser nicht unter allen Umständen Geltung haben.

Die Mohr'sche Methode der Sauerstoffbestimmung in Wasser liefert stets zu hohe Zahlen, ein Resultat, welches dem von Tiemann und Preusse gefundenen widerspricht. Man erhält aber mit der Mohr'schen Methode stets relativ richtige, unter einander vergleichbare Zahlen.

Die Schützenberger'sche Methode der Sauerstoffbestimmung liefert zu niedrige Zahlen. Schützenberger und Risler machen selbst darauf aufmerksam, dass wenigstens bei niedriger Temperatur die hydroschweflige Verbindung den gelösten Sauerstoff in zwei Hälften spaltet, deren eine von der reducirenden Verbindung aufgenommen wird, während die andere sich mit Wasser verbindet (etwa zu Wasserstoffsperoxyd). Diese zweite Hälfte wirkt nicht mehr auf die hydroschweflige Verbindung, noch auf den Indigo. Mau findet

so nur die Hälfte des Sauerstoffs, wenn man das hydroschweflige saure Natrium mit Kupferlösung titrirt. Man muss daher die nach ihrer Methode gefundenen Sauerstoffmengen verdoppeln, um annähernd wahrheitsgetreue Werthe zu erhalten. Wenn auch der Verlauf bei höherer Temperatur nach Tiemann und Preusse ein anderer zu sein scheint, so ist doch nicht ausgeschlossen, dass selbst dann ein Theil des Sauerstoffs sich der Einwirkung auf die hydroschweflige Säure entzieht. Für ganz genaue Sauerstoffbestimmungen scheinen weder die Mohr'sche noch die Schützenberger'sche Methode geeignet. Um relativ richtige Zahlen zu erhalten, z. B. bei Brunnenwasseruntersuchungen, sind wohl beide gleich gut anzuwenden. Die Mohr'sche Methode ist für periodisch wiederkehrende einzelne Bestimmungen am Platze, weil die Titerflüssigkeiten haltbarer sind. Die Schützenberger'sche empfiehlt sich für Fälle, bei welchen eine grössere Anzahl Sauerstoffbestimmungen der Reihe nach ausgeführt werden sollen. Doch empfiehlt es sich, den Titer des hydroschwefligsauren Natriums nicht nach einer Kupfer- oder Eisenalaunlösung, sondern nach einem Wasser von bestimmtem Gehalt an gelöstem Sauerstoff zu stellen.

will.

Zur Bestimmung des Bleies auf maasanalytischem Wege von W. Diehl (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 306). Die Methode beruht auf der Ausfällung des Bleies aus essigsaurer Lösung mit saurem chromsaurem Kali und Bestimmung des Chromsäureüberschusses mit unterschwefligsaurem Natron in saurer Lösung. Verfasser bedient sich einer $\frac{1}{10}$ normal. Kaliumbichromatlösung, von der 1 ccm 0.01035 g Blei entspricht. Um die Natriumhyposulfitlösung darauf einzustellen, setzt man zu 20—30 ccm der Kaliumbichromatlösung 300 ccm Wasser und 20—25 ccm verdünnte Schwefelsäure. Man erhitzt zum Sieden und setzt die Lösung des Natriumhyposulfits (etwa 4—5 g im Liter) zu, bis die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist. Um ein Erz auf seinen Bleigehalt zu prüfen, schliesst man mit Königswasser und verdünnter Schwefelsäure auf, dampft ab, bis schwefelsaure Dämpfe weggehen, verdünnt mit Wasser, kocht auf zur Lösung des schwefelsauren Eisenoxyds, filtrirt und wäscht mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus. Den Rückstand löst man in essigsauerm Ammoniak, wäscht gut aus, säuert mit Essigsäure an und titrirt in der Kälte mit Kaliumbichromat. Man setzt dabei einen Ueberschuss der Chromatlösung von mindestens 2 ccm zu, lässt $\frac{1}{2}$ Stunde stehen und filtrirt unter Zusatz einiger Tropfen mit Essigsäure angesäuerten essigsauern Natrons. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure titrirt man in oben angegebener Weise. Weinsaures Ammoniak zur Lösung des Bleisulfats ist nicht zu verwenden. Ammoniumtartrat reducirt Kaliumbichromat selbst in saurer Lösung und freie Weinsäure löst Bleichromat.

will.

Weitere Mittheilungen über das Zurückgehen der Eisen- und Thonerdehaltigen Superphosphate (Berichtigung) von C. F. Meyer (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 309). Der Verfasser berichtigt seine über den Process des Zurückgehens der Phosphorsäure früher ausgesprochene Ansicht (s. *diese Ber.* XIII, 1037) dahin, dass durch die Umsetzung von schwefelsaurem Eisenoxyd mit einbasisch phosphorsaurem Kalk ein saures Phosphat entsteht, durch dessen Einwirkung auf dreibasisch phosphorsauren Kalk nahezu ein Drittel der löslichen Phosphorsäure unlöslich wird. Es wird hierdurch das Zurückgehen der Eisen und Thonerde haltenden Superphosphate erklärt, doch bleibt nicht ausgeschlossen, dass das saure Eisenphosphat auch auf andere Bestandtheile der Düngmittel einwirkt und so das Zurückgehen der Phosphorsäure noch verstärkt wird. will.

Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes der Schwefelkiese von B. Deutecom (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 313). Zur Aufschliessung der Pyrite dient folgende Methode, welche gute Resultate liefert. 1 g Pyrit wird mit 8 g eines Gemenges von gleichen Theilen chloresauren Kalis, kohlelsauren Natrons und Chlornatriums in einem bedeckten Porcellantiegel erst zur völligen Austrocknung langsam erhitzt und dann geschmolzen. Die Masse wird mit kochendem Wasser behandelt, mit dem Niederschlag in einen 200 ccm Messkolben gebracht, aufgefüllt und im Filtrat in abgemessenen Theilen die Schwefelsäure bestimmt. will.

Apparat zur Verhütung des zu weiten Eindampfens von Flüssigkeiten, zugleich auch Sicherheitsvorrichtung für Wasserbäder und Trockenapparate von M. Süss (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 312).

Zur Gehaltsbestimmung des Glycerins von W. Lenz (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 297). Bei Vergleichung der vorhandenen Glycerin-gehaltstabellen zeigte sich sehr wenig Uebereinstimmung. Es wurden deshalb von fremden Angaben unabhängige Versuche gemacht, um zu einer neuen Tabelle zu gelangen. Der Glyceringehalt eines reinen käuflichen Glycerins wurde aus der Kohlenstoffbestimmung der Elementaranalyse berechnet und mittelst dieser Zahl der Glyceringehalt einer Anzahl von Lösungen und dann deren specifisches Gewicht und Brechungsindex bestimmt. Die Brechungsindices sind sowohl durch das Refraktometer grösster Construction mit Vorrichtung zur Bestimmung der Dispersion, als auch mit dem kleinen Procentrefraktometer ermittelt. Letzteres ist viel billiger und giebt wenigstens ebenso genaue Resultate, gestattet jedoch nur die Beobachtung von Brechungsindices, welche zwischen 1.30 und 1.43 liegen. Mittelst der aufgestellten Tabelle (s. d. Original) kann man den Procentgehalt bis auf 0.5 pCt. genau bestimmen. Die Bestimmungen mittelst des Abbe'schen

Refraktometers stehen in Bezug auf Genauigkeit den areometrischen nicht sehr nach, erfordern aber nur wenige Minuten und nur 1 Tropfen Flüssigkeit. Wichtig ist es durch ein einfaches Verfahren diese Bestimmungen unabhängig von der gerade herrschenden Temperatur und den kleinen Abweichungen des Index zu machen. Dieses ist möglich, indem man zunächst die Refraktion der betreffenden Lösung, dann direkt darauf die Refraktion reinen Wassers bestimmt. Die Differenz dieser Beobachtung ist eine von der Temperatur und den Störungen in der Justirung des Index unabhängige Grösse. Um den gesuchten Brechungsindex einer Substanz für die Temperatur 18° C. zu finden (für welche ein justirtes Refraktometer den Brechungsindex für Wasser = 1.333 angiebt) hat man nur die Differenz der Brechungsindices der Substanz und des Wassers bei gleicher Temperatur zu bestimmen und zu 1.333 zu addiren. In einer Tabelle sind die Differenzen der aus der vorhergehenden Tabelle bekannten Refraktionen reiner Glycerinlösungen und reinen Wassers ausgerechnet, wobei der Brechungsindex des reinen Wassers bei 12.5° — 12.8° = 1.3334 angenommen ist.

WIII.

Beiträge zur Kenntniss der Verseifung der Fette von van der Becke (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 291). Das Misslingen der Verseifung von Cacaofett mit Bleioxyd führte zu vergleichenden Versuchen der Verseifung mit Bleioxyd, Kali- und Kalkhydrat. Diese ergaben (s. die Tabelle im Original), dass die Einwirkung dieser Agentien auf die Fette sehr verschieden ist, besonders was die Ausbeute an Glycerin anbelangt. Kaliumhydrat wirkt am günstigsten. Der Unterschied tritt am deutlichsten bei den schwerer verseifbaren Fetten hervor. Talg und Cacaofett geben bei der BleiVerseifung nur Spuren von Glycerin. Die Mischung eines leicht verseifbaren Fettes der Butter mit einem schwer zersetzbaren wie Cacaofett giebt gleiche Mengen Glycerin, wie wenn Butter allein zersetzt wurde. Die einmal eingeleitete Reaktion scheint sich leichter fortzupflanzen. Auch das Verhältniss der flüssigen und festen Säuren, d. h. der Säuren mit in Aether löslichen und unlöslichen Bleisalzen ist je nach dem Verseifungsmittel verschieden. Die mit Bleioxyd schwer verseifbaren Fette werden durch vorheriges mehrstündiges Erhitzen mit Wasser und ein paar Tropfen Schwefelsäure auf 150° leichter verseifbar.

WIII.

Zerstörende Wirkung der Holzsubstanz auf Salicylsäure von H. Kolbe (*Journ. pr. Chem. N. F. Bd.* 22, S. 112) vergl. diese *Ber.* XIII, 1142. In Folge der Absorption der Salicylsäure durch die Holzsubstanz verdirbt in Holzfässern aufbewahrtes salicylirtes Trinkwasser, wie früher mitgetheilt, allmählich, indess nur dann, wenn die betreffenden Fässer unvollkommen verschlossen sind und in Folge dessen Fäulniss erregenden Stoffen aus der Luft Zutritt gewähren.

Salicylirte Flüssigkeiten, die in dicht verschlossenen Fässern aufbewahrt werden, conserviren sich dagegen, da die Salicylsäure während des Liegens die vorhandenen, die Zersetzung einleitenden Stoffe völlig zerstört, so dass, nachdem die Salicylsäure durch das Holz absorbirt ist, der Inhalt keiner weiteren Zersetzung unterliegt, sofern die Luft abgeschlossen bleibt.

Doebner.

Das spezifische Drehungsvermögen der Laktose von E. Meissl (*Journ. pr. Chem. Bd. 22, 97—103*). Bei Untersuchung einer nach der Methode von Soxhlet (*Journ. pr. Chem. N. F. 21, 227*) durch Kochen von Milchzucker mit verdünnter Schwefelsäure dargestellten und durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Methylalkohol gereinigten Laktose wurde ein von den Angaben Pasteur's und Fudakowsky's abweichendes Drehungsvermögen und die Abhängigkeit desselben von der Concentration und Temperatur der Lösung erkannt. Aus einer Tabelle, in welcher die Resultate der Polarisationen zusammengestellt sind, ersieht man, dass für dieselbe Temperatur die spezifische Drehung proportional dem steigenden Gehalte der Lösung an Laktose zunimmt, dagegen bei gleicher Concentration der Lösung proportional der steigenden Temperatur abnimmt. Allgemein berechnet man für eine Lösung, die P Gewichtsprocente Laktose bei der Temperatur t° enthält die spezifische Drehung nach folgender Gleichung

$$[\alpha]_D = 83.883 + 0.0785 P - 0.209 t .$$

Hiernach ist das spezifische Drehungsvermögen der Laktose bei $17.5^{\circ} = + 88.08$. Diese Resultate nähern sich den von Pasteur gefundenen, während Fudakowsky einen etwa um 11° höheren Werth angiebt. In Uebereinstimmung mit den Resultaten der beiden genannten Forscher wurde Birotation beobachtet. Dieselbe nimmt anfangs rasch ab und wird beim Erhitzen sogleich, bei gewöhnlicher Temperatur erst nach 7—8 Stunden constant. Die Concentration der Lösungen wurde, nachdem das Drehungsvermögen constant geworden, nach folgender Methode berechnet:

Um die Gewichtsprocente P Laktose in einer Lösung, welche α° dreht, zu finden, wird in der Formel $P = \frac{100 \cdot \alpha}{L \cdot d \cdot [\alpha]}$ der oben gefundene Ausdruck für $[\alpha]_D$ bei t° in P-procentiger Lösung eingesetzt.

Man erhält

$$P = \frac{100 \alpha}{L \cdot d \cdot (83.88 + 0.0785 P - 0.209 t)}$$

und wenn $83.883 - 0.209 t = A$

$0.0785 = B$ gesetzt wird

$$P = \sqrt{\left(\frac{A}{2B}\right)^2 + \frac{100 \alpha}{B \cdot L \cdot d} - \frac{A}{2B}} .$$

Den Gehalt an aktiver Substanz in 100 ccm erhält man auch bis auf 0.1 g genau, wenn man annimmt, dass bei 17.5° ein Drehungsgrad entspricht innerhalb

5° und 15°	=	0.620	Laktose in 100 ccm Lösung
15 - 30	=	0.615	- - 100 - -
30 - 45	=	0.610	- - 100 - -
45 - 60	=	0.605	- - 100 - -

Man hat also nur die bei 17.5 abgelesenen Drehungsgrade mit dem entsprechenden Faktor zu multipliciren, um die Gewichtsmenge Laktose in 100 ccm zu finden.

Will.

Ueber den Verzuckerungsprocess bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärkemehl bei höheren Temperaturen von Allihn (*Journ. pr. Chem. Bd. 22, S. 46*). Der Verfasser hat durch eine grosse Reihe mannichfach modificirter Versuche den Verlauf der Ueberführung des Stärkemehls in Zucker bei Einwirkung verdünnter Schwefelsäure unter Druck studirt. Die in der Praxis gewöhnlich angewandte Methode zur Verzuckerung der Stärke besteht bekanntlich darin, das man die mit Wasser angerührte Stärke in siedende, verdünnte Schwefelsäure allmählich einträgt. Der so erhaltene käufliche Stärkezucker enthielt indess selten über 70 pCt. Traubenzucker, im Mittel aus einer grossen Zahl von Analysen käuflicher Sorten 64.7 pCt. Die Versuche des Verfassers, bezüglich deren Details auf die Abhandlung verwiesen wird, ergaben, dass der Verzuckerungsprocess wesentlich befördert wird, wenn die Digestion der Stärke mit der Schwefelsäure unter Druck erfolgt. Die Einwirkung der verdünnten Säure wurde in 3 Versuchsreihen bei 100, 108 und 114° C. untersucht. Die in jeder Versuchsreihe zur Verwendung kommenden Säuren waren 0.1 — 0.2 — 0.5 und 1 procentig. Die Operationen wurden in Lintner'schen Druckflaschen von 100 ccm Capacität in Quantitäten von 10 g wasserfreier Stärke und 50 ccm der verdünnten Säure ausgeführt. Der Verlauf der Verzuckerung wurde bis zu einer Einwirkungsdauer von 16 Stunden verfolgt. Aus den Versuchen ergaben sich folgende Schlussfolgerungen: 1) die Verzuckerung der Stärke durch verdünnte Schwefelsäure geht um so rascher und vollständiger vor sich, je concentrirter die Säure, je länger die Einwirkungsdauer und je höher die Einwirkungstemperatur ist; 2) die Menge der verzuckerten Stärke ist bis zu einer Umsetzung von 40—50 pCt. der Einwirkungsdauer proportional, 3) in den späteren Stadien verläuft der Process immer langsamer, so dass eine vollständige Verzuckerung, wenn überhaupt unter den gegebenen Verhältnissen möglich (die Maximalausbeute betrug 94.5 pCt. Zucker), erst nach einer unverhältnissmässig langen Einwirkungsdauer erreichbar ist; 4) die

Ursache dieser Verzögerung liegt hauptsächlich in der Widerstandsfähigkeit der Dextrine gegen verdünnte Säuren. Doebner.

Ueber die **Constanz des Kohlensäuregehaltes der Luft** von Th. Schlösing (*Compt. rend.* 90, 1410) lässt sich im Auszug nicht wiedergeben, desgleichen die polemische Abhandlung über den **Kohlensäuregehalt der Luft** von J. Reiset (das. 1457).

430. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Elie Celestin Ernest Labois & Leon Louis Labois, Paris. Apparate zur Darstellung von Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäure aus Schwefel- und Kupferkiesen. (D. P. 10561 vom 2. November 1879.) Durch einen Rumpf werden die Pyrite und Holzkohlen in passendem Verhältniss in eine verticale Retorte eingeführt, welche durch Kohlenfeuer erhitzt wird. Die entwickelten Dämpfe streichen durch eine am obern Theil der Retorte angebrachte seitliche Röhre, welche durch eine zweite Feuerung erhitzt wird. Der austretende Schwefelkohlenstoff wird dann in bekannter Weise condensirt. Wenn der Pyrit ungefähr 15 pCt. seines Gewichtes verloren hat (was erfahrungsmässig festgestellt werden muss), so wird die erwähnte Röhre geschlossen, und der untere geneigte und aus dem Ofen hervorragende Theil der Retorte mit einer Leitung in Verbindung gesetzt, welche in einen Pyrit-Röstofen führt. Nach Oeffnung eines Schiebers und einer horizontalen Oeffnung in dem Verbindungsstück werden unter Anwendung eines Schüreisens die Pyritmassen in den Röstofen befördert, wo sie die übrigen in ihnen enthaltenen 25—30 pCt. Schwefel in Form von schwefliger Säure abgeben. Der Schieber wird geschlossen, sobald frische Pyritmassen erscheinen. Die schweflige Säure wird in eine Flugstaubkammer und dann in die Bleikammern geleitet. Wenn man das Verbindungsstück zwischen Schwefelkohlenstoffofen und Röstofen nicht anbringen kann oder will, so werden die heissen Pyritmassen aus jenem mittelst eines schliessbaren, eisernen Wagens in den letzteren gebracht.

W. F. Nast in Paris. Apparat zur Gewinnung von Ammoniak aus Dünger und Harn. (D. P. 10704 vom 11. Januar 1880.) Dünger und Harn kommen zusammen mit Kalkmilch in einen Kessel zwischen zwei falsche, durchlöcherete Böden. Während der Kessel um seine eigene Achse gedreht wird, strömt überhitzter Dampf durch eine zwischenschklige Röhre ein. Die ammoniakalischen Dämpfe entweichen durch eine andere Röhre in einen mit einer alkalischen Lösung gefüllten Behälter, von da in einen Condensator und dann in