

Hr. W. Markownikoff berichtet für Hrn. N. Kablukoff „über ein Glycerin der sechsten Kohlenstoffreihe“ (diese Ber. XIII, 1842).

Hr. B. Pawlewsky machte eine vorläufige Mittheilung über eine aus *Viscum album*, mittelst des Kochens der Pflanze mit Wasser und Salpetersäure gewonnene Säure. Letztere krystallisirt in langen, monoklinen Krystallen, schmilzt bei 101—103°, ist schwer in Wasser und gar nicht in Alkohol und Aether löslich. Mit Calcium, Baryum, Blei und Silber bildet sie charakteristische Salze. Das Silbersalz verpufft. Die einfachste Formel der Säure ist $(\text{CH}_3\text{O}_3)_x \text{OH}$; das Molekulargewicht ist noch nicht festgestellt.

St. Petersburg, $\frac{20. \text{November}}{1. \text{December}}$ 1880.

Referate.

Anorganische Chemie.

Versuche über die Abhängigkeit des flüssigen Aggregatzustandes vom Druck. Th. Carnelley hat vor der englischen chemischen Gesellschaft Versuche ausgeführt, welche die Abhängigkeit des Schmelzens von der Druckgrösse zu zeigen bestimmt waren. Ueber dieselbe findet sich in den *Chem. News* 42, 313 folgender Bericht, aus welchem die Anordnung des Apparates und die aus den bisherigen Veröffentlichungen nicht klar ersichtliche Thatsache zu entnehmen ist, dass nicht nur die Umgebung des Eises, sondern dieses selbst eine über dem Schmelzpunkt, in einigen Experimenten sogar über dem Siedepunkt des Wassers liegende Temperatur besessen hat, ohne zu schmelzen. Der Bericht lautet:

„Der Apparat besteht aus einem $\frac{3}{4}$ Zoll weiten, 5—6 Fuss langen, vertikalen Glasrohr, welches an seinem Oberende mit einer starken, horizontal liegenden, von einer Kältemischung umgebenen Glasflasche verbunden ist. Dieser Apparat wurde umgekehrt, mit Quecksilber gefüllt, das untere Ende des Rohrs mit dem Daumen geschlossen und unter die Oberfläche einer etwa 10 Zoll tiefen Quecksilberschicht gebracht. Nach Wegnahme des Daumens sank das Quecksilber zur Barometerhöhe, wodurch ein Vacuum entstand, welches, soweit die Flasche es umschloss, von Kältemischung umgeben war. Nun wurde

etwas ausgekochtes Wasser eingeführt, welches in der Quecksilbersäule aufstieg und die Kugel eines in dem Rohr aufgehängten Thermometers umgab. Nachdem das eingeführte Wasser gefroren war, wurde der Spiegel des Sperrquecksilbers in der Wanne etwa 7 Zoll gesenkt, wodurch die Quecksilbersäule im Rohr ebensoviel sank, so dass sie sich von dem Eiscylinder trennte, welcher mit der Thermometerkugel in seiner Mitte in dem Rohre stecken blieb, indem er einem Kork gleich das kleine Vacuum unter sich von dem grossen über sich trennte. Durch vorsichtiges Erhitzen des Rohres wurde nun das Eis auf seiner Aussenfläche, soweit es das Rohr berührte, geschmolzen, sodass eine ringförmige Oeffnung entstand und somit die Communication zwischen dem oberen und unteren Vacuum wieder hergestellt wurde. In Folge dessen konnten sich alle entstandenen Wasserdämpfe an der Kältemischung condensiren, das Vacuum somit erhalten bleiben. Unter diesen Umständen hat (früher) der Autor das Eis so heiss gemacht, dass das Thermometer in der Mitte des Cylinders auf 180° C. stand, bevor das Eis schmolz. Bei dem Versuch, welcher der chemischen Gesellschaft gezeigt wurde, stieg das Thermometer nur bis 30° C., weil der Cylinder, welcher zu gross und daher zu schwer war, von dem Thermometer abfiel.“ Ausser durch direkte thermometrische Messung wurde die aussergewöhnliche Temperatur des gebildeten Eises auch durch ein kleines Calorimeter erwiesen, dessen Wasser eine Temperatursteigerung erfuhr, als das erhitzte Eis darin gelöst wurde. Ausserdem wurden noch zwei Versuche gezeigt, welche dasselbe Naturgesetz illustrirten: Campher, welcher sich in einer mit einer Sprengel'schen Pumpe verbundenen geschlossenen Röhre befand, wurde zum Schmelzen erbitzt. Sobald man nun die Pumpe in Gang setzte, wurde er wieder fest, obgleich das Erhitzen fortgesetzt wurde. Quecksilberchlorid konnte in Verbindung mit der in Thätigkeit befindlichen Sprengel'schen Pumpe ebenfalls mehrere Grade über seinen Schmelzpunkt erbitzt werden, um nach Wiederherstellung des Atmosphärendrucks sofort zu schmelzen und zu sieden.

Mylus.

Untersuchungen von Berthelot, über welche bereits berichtet wurde, sind in *Ann. chim. phys.* 21, 146—181 enthalten: **Untersuchungen über Wasserstoffsperoxyd. Ueber die Zersetzung des Wasserstoffsperoxyd in Gegenwart von Alkalien und über die Derivate des Baryumbioxyd (s. diese Berichte XIII, 924). Ueber die Stabilität des Wasserstoffsperoxyd (diese Berichte XIII, 1132). Ueber Einwirkung des Wasserstoffsperoxyd auf Silberoxyd und Silber; über Silbertrioxyd (diese Berichte XIII, 1018; 1020). Beobachtungen über die Zersetzung des übermangansäuren Kalis durch Wasserstoffsperoxyd (diese Berichte XIII, 1019). Neue Studien über die Persulfosäure (diese Bericht XIII, 775).**

Ueber die Vertheilung der Atome in der Molekel von W. Lossen (*Ann. Chem.* 204, 265). Diese Abhandlung muss im Original gelesen werden, da ein Auszug nicht ausführbar ist.

Ueber die Verflüssigung des Ozons bei Gegenwart von Kohlensäure und über seine Farbe im flüssigen Zustande von P. Hautefeuille und J. Chappuis (*Compt. rend.* 91, 815). Vor Kurzem haben die Verfasser nachgewiesen, dass bei sehr niedriger Temperatur ozonisirte Luft unter verstärktem Druck blaue Farbe annimmt, dass also das Ozon ein tief blau gefärbter Körper ist, dessen Farbe wegen der sehr grossen Verdünnung, in welcher er sich unter gewöhnlichen Verhältnissen befindet, nicht wahrgenommen werden kann. Jetzt haben die Verfasser untersucht, ob das Ozon, welches bei der Condensationstemperatur der Kohlensäure etwa sich verflüssigen muss, auch in flüssigem Zustande blau erscheint. Sie haben daher bei -23° ozonisirten Sauerstoff mit viel Kohlensäure gemischt und das Gas verdichtet, und in der That eine blaue Flüssigkeit erhalten, auf welcher ein gleich gefärbtes Gas sich befand. Wenn man nun die Flüssigkeit etwas von ihrem Druck befreit und sofort wieder zusammenpresst, so zeigt sich über der zusammenpressenden Quecksilbersäule eine tief blaue Flüssigkeit, woraus Verfasser schliessen, dass das flüssige Ozon tief blau gefärbt ist. Pinner.

Untersuchungen über die Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon durch den elektrischen Strom bei Gegenwart eines fremden Gases von P. Hautefeuille und J. Chappuis (*Compt. rend.* 91, 762). Um den Einfluss verschiedener Gase auf die Menge des durch Elektrizität entstehenden Ozons zu studiren, wandten die Verfasser Gemenge von Sauerstoff mit Chlor, Stickstoff, Wasserstoff und Chlorsilicium an. Chlor verhindert überhaupt die Entstehung von Ozon, ja eine sehr geringe Menge von Chlor, die man ozonisirtem Sauerstoff zusetzt, macht das Ozon bald verschwinden. Stickstoff scheint die Ozonbildung zu befördern, wenigstens bleibt sich die Menge des Ozons auch bei sehr sauerstoffarmen Gasgemischen gleich, während bei reinem Sauerstoff bei demselben Druck, wie der Partialdruck des Gases in dem Gemenge ist, eine weit geringere Quantität Ozon entsteht. Wasserstoff hindert nicht nur nicht die Ozonbildung, sondern die Menge des entstehenden Ozons ist bei Gegenwart von Wasserstoff merklich grösser als bei der von Stickstoff. Chlorsilicium endlich befördert sehr stark die Ozonbildung. Pinner.

Ueber die Hydrate des Baryumbioxyds von Berthelot (*Ann. chim. phys.* 1880, XXI, 157). Wenn man die Verbindung $BaO_2 \cdot H_2O_2$ mit viel Wasser wäscht oder wenn man eine Lösung von Wasserstoff-superoxyd in überschüssiges Barytwasser giesst, so erhält man ein krystallisirtes Hydrat des Baryumbioxyds. Auf porösem Stein oder zwischen Fliesspapier getrocknet erscheint es in glänzenden Blättchen,

ähnlich der Borsäure; es hat die Zusammensetzung $\text{BaO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Mit alkoholischem Aether zusammengebracht und ebenso bei längerem Stehen im Exsiccator oder an freier Luft giebt es allmählich Wasser ab. Die Existenz von Hydraten mit weniger als zehn Molekülen Wasser, wie des von Schöne vertheidigten, acht Moleküle enthaltenden (*diese Berichte* XIII, 623 und 803), erscheint dem Verfasser als sehr zweifelhaft.

Schotten.

Ueber die Verbindungen von Ammoniakgas mit Palladiumchlorür und -jodür von Isambert (*Compt. rend.* 91, 768). Das Palladiumchlorür und -jodür absorbiren bekanntlich Ammoniakgas. Die so entstandenen Palladammoniumverbindungen $\text{PdCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ und $\text{PdJ}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ zersetzen sich beim Erwärmen im Vacuum unter Ammoniakentwicklung und zwar ist die Gasspannung = 760 mm beim Palladammoniumjodür bei 110° . Jedoch geht hierbei nur die Hälfte des Ammoniaks fort, erst in höherer Temperatur zersetzt es sich weiter in PdJ_2 und in NH_3 und bei 235° ist die Gasspannung = 760 mm. Das Palladammoniumchlorür zeigt bei 210° die Tension einer Atmosphäre und es entsteht $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, welches erst in hoher Temperatur in Palladium, Salmiak, Salzsäure u. s. w. sich zersetzt.

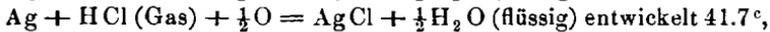
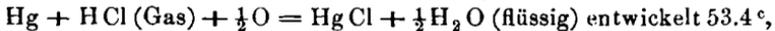
Aus der Wärmetönung bei der Zersetzung der Tetrammoniumverbindungen mit Salzsäure wurde die Wärmeentwicklung bei der Bildung der Verbindungen $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{NH}_3)_2 + 2\text{NH}_3$, $\text{PdJ}_2 \cdot (\text{NH}_3)_2 + 2\text{NH}_3$ berechnet, während die Wärmeentwicklung bei Entstehung der Verbindungen $\text{PdCl}_2 + 2\text{NH}_3$ und $\text{PdJ}_2 + 2\text{NH}_3$ direct gemessen wurde.

Für $\frac{1}{2}(\text{PdCl}_2 + 2\text{NH}_3)$	ist die Wärmetönung = 20°
- $\frac{1}{2}(\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 2\text{NH}_3)$	- - - = 15.56°
- $\frac{1}{2}(\text{PdJ}_2 + 2\text{NH}_3)$	- - - = 17°
- $\frac{1}{2}(\text{PdJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 2\text{NH}_3)$	- - - = 12.88°
endlich für $\frac{1}{2}(\text{PdCl}_2 + 2\text{NH}_3)$	- - - = 31.35°

Pinner.

Ueber die freiwillige Oxydation des Quecksilbers und der Metalle von Berthelot (*Compt. rend.* 91, 871). Um sich Gewissheit darüber zu verschaffen, ob vollkommen reines und trockenes Quecksilber im Stande ist, an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur sich zu oxydiren, hat Berthelot reines Quecksilber mit einer Oberfläche von ca. 500 qcm mit Papier bedeckt stehen lassen. Das Metall hinterliess beim Darüberstreichen mit einer Glasröhre nicht die geringste Spur eines Häutchens, aber schon nach 48stündigem Stehen konnte ein solches Häutchen wahrgenommen werden, welches entfernt wurde und nun jeden Tag sich von Neuem bildete. Die gesammelten Häutchen stellten, nachdem das mitgerissene Quecksilber abgegossen war, eine geringe Menge eines schwärzlichen Pulvers dar, das nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure und etwas Wasser eine von einem weissen

Pulver (Quecksilberchlorür) trübe Flüssigkeit gab. Durch Zusatz von Ammoniak wurde das weisse Pulver schwarz, durch Salzsäure wieder weiss, so dass mit Sicherheit das schwärzliche Pulver als Quecksilberoxydul charakterisirt werden konnte. Aber auch in geschlossenen Flaschen wird reines Quecksilber allmählich an der Oberfläche matt, so dass auch hierbei bei beschränktem Luftzutritt Oxydation stattfindet. Berthelot erklärt diese Oxydation aus den thermischen Daten, denn bei allen an der Luft sich oxydirenden Metallen ist die Wärmeentwicklung bei der Oxydation eine beträchtliche, so für 1 Aeq. Sauerstoff bei Eisen 31.9°, bei Zinn 34.9, bei Cadmium 33.2, bei Zink 41.8, bei Blei 26.7, bei Kupfer 21.0, bei Quecksilber endlich 21.1°. Beim Silber ist die Wärmetönung nur 3.5°, daher die geringe Oxydationsfähigkeit desselben. Wenn aber ein drittes Agens, durch welches die Wärmetönung vermehrt wird, hinzugefügt wird, so wird die Oxydation natürlich sehr beschleunigt. So bildet sich leicht durch die gleichzeitige Einwirkung von Luft und Salzsäure auf Quecksilber Quecksilberchlorür, auf Silber Silberchlorid, denn



und in der That bilden sich, wenn Quecksilber unter lufthaltigem Salzsäuregas sich befindet, schon nach einigen Stunden merkliche Mengen Quecksilberchlorür, ebenso entsteht Silberchlorid, wenn Silber mit lufthaltiger Salzsäure in Berührung bleibt. Ebenso wirkt Essigsäure. Auch dass feuchtes Kochsalz Silber angreift und Chlorsilber bildet, beruht darauf, denn



Schwefelwasserstoff ist auf reines Quecksilber ohne jegliche Wirkung, aber bei Gegenwart von Luft entsteht Schwefelquecksilber. Nach Berthelot soll hier zunächst aus dem Schwefelwasserstoff durch den Sauerstoff Schwefel in feiner Vertheilung entstehen, der dann mit dem Quecksilber sich vereinigt.

Pinner.

Ueber die Einwirkung des Phosphors auf Jod- und Bromwasserstoffsäure von Alb. Damoiseau (*Compt. rend.* 91, 883). Wie Oppenheim gefunden hat, bildet sich beim Erhitzen von Phosphor mit wässriger Jodwasserstoffsäure auf 160° Phosphoniumjodid. Verfasser hat durch eine Reihe von Versuchen den Mechanismus dieser Reaktion aufzuklären gesucht. Leitet man Jodwasserstoffgas über weissen Phosphor, so schmilzt derselbe und es entsteht Phosphorbijodid und Phosphoniumjodid (neben geringen Mengen amorphen Phosphors) nach der Gleichung $5\text{P} + 8\text{HJ} = 2\text{PH}_4\text{J} + 3\text{PJ}_2$. Auf amorphen Phosphor wirkt Jodwasserstoffgas selbst bei 100° nicht ein. Bringt man weissen Phosphor in concentrirte Jodwasserstofflösung, so scheidet sich nach mehreren Stunden Jodphosphonium und Phosphordijodid ab. Bringt man jedoch überschüssigen Phosphor in Jodwasser-

stoffsäurelösung, so wird bald durch die der Lösung entzogene Säure die Lösung so verdünnt, dass das Phosphordijodid sich in phosphorige Säure und Jodwasserstoff zersetzt, die wieder auf den Phosphor wirkt, so dass schliesslich neben phosphoriger Säure nur Phosphoniumjodid vorhanden ist, bis die Lösung verdünnt genug wird, um auch dieses zu zersetzen. Leitet man nun in die Flüssigkeit Jodwasserstoffgas, oder bringt man auch nur Jod und Phosphor abwechselnd hinein, so gesteht bald die Flüssigkeit zu einer festen Masse von phosphoriger Säure und Phosphoniumjodid. Man kann auch diese Reaktion zur Darstellung von Phosphoniumjodid benutzen, indem man in 22 Th. in der Kälte gesättigte Jodwasserstoffsäure 10 Th. Phosphor bringt, nach einigen Stunden 2 Th. Jod hinzufügt und die Masse an der Saugpumpe mit gesättigter Jodwasserstoffsäure absaugt.

Auf Bromwasserstoffsäurelösung reagirt der Phosphor nicht in der Kälte, aber beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100—120° entsteht Phosphoniumbromid, welches in den oberen Theil der Röhre sublimirt.

Pinner.

Einwirkung des Chlors und der Salzsäure auf Bleichlorid von A. Ditte (*Compt. rend.* 91, 765). Leitet man Chlor durch eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Bleichloridlösung, so scheidet sich ein Theil des Salzes aus, und beim Verdünnen der Lösung mit 20 Vol. Wasser setzt sich nach mehreren Stunden Bleisuperoxyd ab. Ebenso erhält man einen Niederschlag von Bleisuperoxyd auf Zusatz von Chlorwasser zur Bleichloridlösung. Setzt man dagegen zur Chlorbleilösung Salzsäure und einen Ueberschuss von Chlorblei und leitet nun Chlor hindurch, so beobachtet man, dass sich Chlorblei allmählich auflöst und die Flüssigkeit sich immer mehr roth färbt, bis bei einem Gehalt von 290 g Salzsäure im Liter sich 180 g Chlorblei gelöst haben. Auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung fällt dann Bleisuperoxyd nieder. Desgleichen erhält man beim Behandeln mässig starker Salzsäure mit Bleisuperoxyd bei Vermeidung jeglicher Temperaturerhöhung eine gefärbte Flüssigkeit, die nach dem Verdünnen mit Wasser Bleisuperoxyd fallen lässt.

Diese Erscheinungen erklärt Verfasser durch die Annahme, dass sich ein durch Wasser zersetzliches Bleisuperchlorid bildet, und dass sich ein Gleichgewichtszustand herstellt zwischen dem Wasser und dem Perchlorid, welcher jedoch nur bei Gegenwart genügender Mengen Wasser bestehen kann. Denn leitet man durch eine solche gefärbte Lösung von Perchlorid zu gleicher Zeit Salzsäuregas und Chlor bei Vermeidung von Temperaturerhöhung hindurch, so bemerkt man bald ein energisches Aufbrausen von sich entwickelndem Chlor und es scheidet sich Chlorblei ab, bis bei Sättigung mit Salzsäuregas die Flüssigkeit nur noch 42 g Chlorblei auf das Liter enthält. Verfasser vergleicht diese Erscheinungen mit den analogen von Berthelot

zwischen Mangansuperoxyd und Salzsäure kennen gelehrt (*diese Berichte* XIII, 1972).

Pinner.

Untersuchungen über Schwefelstickstoff von Eug. Demarçay (*Compt. rend.* 91, 854). Der von Fordos und Gélis entdeckte Schwefelstickstoff SN reagirt leicht ausser, wie bereits bekannt, auf Chlorschwefel, auch auf die Chloride des Phosphors, Arsens, Zinns, Titans, Siliciums. Leitet man Chlor in in 3 Vol. Chloroform suspendirten Schwefelstickstoff, so löst er sich allmählich unter Wärmeentwicklung, während die Flüssigkeit sich erst orangeroth, dann olivengrün, schliesslich braunroth färbt, und beim Erkalten scheiden sich prachtvolle grosse, hell schwefelgelbe Prismen aus, die bei Luftabschluss stark glänzend sind, aber durch die Feuchtigkeit der Luft matt werden, sich schwärzen und schliesslich sich völlig zersetzen. Ihre Zusammensetzung ist SNCl . Allmählich zersetzen sie sich bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erhitzen in Stickstoff und Schwefelchlorür, welches mit einem anderen Theil der Substanz eine stabile Doppelverbindung giebt.

Der Chlorschwefelstickstoff vereinigt sich mit Schwefelstickstoff zu einer in laugen kupferrothen Nadeln krystallisirenden Verbindung $(\text{SN})_3\text{Cl}$, welche ziemlich schwer in Chloroform löslich ist und durch die geringste Feuchtigkeit sich schwärzt. Beide Verbindungen zersetzen sich bei schnellem Erhitzen unter schwacher Explosion.

Die von Fordos und Gélis beschriebenen Verbindungen $\text{SCl}_2 \cdot \text{SN}$, $\text{SCl}_2 \cdot 3\text{SN}$ und $\text{SCl}_2 \cdot 2\text{SN}$ betrachtet Demarçay als $\text{S}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{SNCl}$, $\text{S}_2\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{SN})_3\text{Cl}$, $\text{S}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{SNCl} \cdot (\text{SN})_3\text{Cl}$ und giebt an, dass in der That das Schwefelchlorür sich leicht mit den beiden oben beschriebenen Verbindungen SNCl und $(\text{SN})_3\text{Cl}$ vereinige.

Pinner.

Ueber das Atomgewicht des Berylliums von T. S. Humpidge, (*Chem. News* 1880, 42, 261). Verfasser wägt die Gründe, welche für die verschiedenen Annahmen des Atomgewichts des Berylliums sprechen, gegen einander ab und entscheidet sich für die Zahl von Nilson und Pettersson, $\text{Be} = 13.65$. Experimente hat der Verfasser nicht angestellt.

Schotten.

Bemerkungen über das Atomgewicht von Glucinium oder Beryllium von S. Emerson Reynolds (*Chem. News* 42, 273). Verfasser hat nach genau beschriebener Methode aus dem Beryll das Oxyd des Berylliums, aus diesem das Chlorid und hieraus durch Reduktion mittels Natriums in der Glühhitze fast reines metallisches Beryllium dargestellt. Das specifische Gewicht desselben wurde etwas höher wie 2 gefunden, es zersetzte in der Kälte das Wasser nicht und löste sich völlig in verdünnter Salzsäure. Es zeigte keine krystallinische Struktur. Durch die Vergleichung der specifischen Wärme des Metalls mit der von 1 Atom Silber oder 1 Atom Aluminium gelangte der Verfasser zur Zahl 9.2, als dem Atomgewicht des Berylliums.

Die Verschiedenheit dieses Resultats und der von Nilson und Petterssen erhaltenen ist vielleicht darin begründet, dass letztere das Metall in krystallinischer Form erhalten hatten, in welcher Form die Elemente meist niedrigere specifische Wärme als im amorphen Zustand besitzen.

Will.

Ueber Phosphorwolframsäure von Max Sprenger (*Journ. pr. Chem.* (2) 22, 418—432). Durch Umsetzung von reinem Ammoniumwolframat in wässriger Lösung mit Barythydrat wurde Baryumwolframat, aus diesem durch Zusatz von Schwefelsäure und so viel Phosphorsäure, wie gebraucht werden würde, wenn die erwartete Phosphorwolframsäure ein Analogon der Phosphormolybdänsäure wäre, eine Lösung von Phosphorwolframsäure dargestellt, aus welcher nach dem Abdampfen grosse, diamantglänzende, sehr leicht lösliche Tesserall-Octaeder anschossen. In diesen wurde die Phosphorsäure nach Finkener (*diese Berichte* XI, 1638) bestimmt, nachdem die Wolframsäure durch Gallusgerbsäure als niedere Oxydationsstufe vollkommen gefällt worden war. Die Wolframsäure wurde nach dem Glühen des durch Gerbstoff erhaltenen Niederschlags im Porcellantiegel als Wolframtrioxyd gewogen. Nach den Resultaten der so ausgeführten Analyse hatten die Krystalle der Phosphorwolframsäure die Zusammensetzung $P_2O_5 \cdot 24WO_3 + 61H_2O$. Aus der Säure wurden folgende Salze erhalten: $BaO \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3 + 59H_2O$; $2BaO \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3 + 59H_2O$; $3BaO \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3 + 58H_2O$; $3CuO \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3 + 58H_2O$ (sämmtlich wasserlöslich); $Ag_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3 + 60H_2O$ und $3Ag_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3 + 58H_2O$ (in Wasser unlöslich).

Wird die Lösung der Säure mit mehr Baryt versetzt, als zur Bildung des gesättigten Salzes nöthig ist, so scheidet sich Baryumwolframat ab und die Lösung enthält dann das in Nadeln des rhombischen Systems krystallisirende Salz $7BaO \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3 + 59.5H_2O$.

Mylius.

Untersuchungen über die Volumconstitution der Sulfate, Chromate und Selenate von H. Schröder (*Journ. pr. Chem.* (2) 22, 432—460). Die Abhandlung, welche sich mit den Beziehungen der Sulfate, Chromate und Selenate zum Sterengesetz beschäftigt, eignet sich nicht für einen kurzen Auszug.

Mylius.

Ueber einen grünen Granat von Val Malenco von A. Cossa (*Gazz. chim.* X, 469). Die Analyse erwies folgende Zusammensetzung des aus den Amianthgruben bei Lanzada stammenden in Rhombendodekaëdern krystallisirten Minerals:

Kieselsäure	34.91
Eisenoxyd	31.69
Eisenoxydul	1.19
Kalk	32.18
Spuren von Alaunerde und Magnesia	
	99.97.

Mylius.

Ueber die Verbreitung der Ceritmetalle von A. Cossa (*Gazz. chim.* X, 465—466). Nachdem der Verfasser Cerium, Lantan und Didym früher bereits in der Asche der Gerste, des Tabaks, der Buche und des Weinstocks aufgefunden hatte, ist es jetzt gelungen, dieselben auch als Bestandtheile des menschlichen Körpers nachzuweisen. Schiaparelli und Perroni haben nämlich aus dem veraschten Abdampfrückstand von 600 kg Harn die Oxalate jener 3 Erden erhalten.

Mylius.

Ueber die Gegenwart von Cer in dem Steinkohlenterrain von St. Etienne von Mayençon (*Compt. rend.* 91, 669). Verfasser hat in dem Schutt verschiedener Minenbrunnen des brennenden Kohlenlagers von St. Etienne Cer aufgefunden. Dasselbe findet sich namentlich in verschiedenen Nierensteinen von Eisencarbonat. Manche dieser Nieren, welche vorzüglich das Cer enthalten, haben im Innern einen eigenthümlich aussehenden Kern von schwarzem oder grauëm muscheligen Bruch, ritzen Glas, geben aber am Stahl keinen Funken.

Pinaer.

Das Zink von Dieulafait (*Ann. chim. phys.* 1880, XXI, 256). Auf spectralanalytischem Wege und zwar mit Anwendung des Funkens eines Inductionsapparats hat der Verfasser festgestellt, dass das Zink in allen Gesteinen des Urgebirges und am reichlichsten in den Schiefem der Uebergangs-, Steinkohlen- und Permischen Formation vorkommt, also auch im Meer und da, wo vor Zeiten Meere gewesen sind. Bezüglich der Einzelheiten, wo und in welchen Verbindungen das Zink vorkommt, muss auf das Original verwiesen werden.

Schotten.

Organische Chemie.

Untersuchungen über den Einfluss, welchen die Isomerie der Alkohole und Säuren auf die Bildung der zusammengesetzten Aether ausübt, von Menschutkin. (*Ann. chim. phys.* 20, 289). Die Abhandlung enthält eine vollständige Zusammenstellung der in diese Berichten bereits über den Gegenstand veröffentlichten Thatsachen.

Ueber die Aetherification der Mineralsäuren von A. Villiers. (*Ann. chim. phys.* 21, 72. S. d. *Berichte* XIII, 1355; 1743; 1863; 1981.)

Umwandlung des Schwefelcyanmethyls unter dem Einflusse erhöhter Temperatur, von Hofmann. (*Berl. Akad. Ber.* 1880, 616—620. S. d. *Berichte* XIII, 1349.)

Ueber eine Reihe aromatischer, den Senfölen und Sulfo-cyanaten isomerer Basen von Hofmann (*Berl. Akad. Ber.* 1880, 545—562, S. d. *Berichte* XIII, 8).

Ueber sechsfach methylirtes Benzol (*Berl. Akad. Ber.* 1880, 580—584, vergl. d. *Berichte* XIII, 1729). Zur Kenntniss des Amidophenylmercaptans oder Sulfhydranilins (*Berl. Akad. Ber.* 1880, 562—580, vergl. diese *Berichte* XIII, 1223). Ueber Erkennung und Bestimmung kleiner Mengen von Schwefelkohlenstoff (*Berl. Akad. Ber.* 1880, 584—590. S. diese *Berichte* XIII, 1732) von Hofmann.

Untersuchung über Nicotin von Cahours und Etard (*Bull. soc. chem.* 34, 449—460) vergl. diese *Berichte* XII, 1712; XIII, 777; 1744; Laiblin, diese *Berichte* XIII, 1212).

Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf substituirte Nitro- und Amidobenzole von Jul. Post (*Ann. Chem.* 205, 33—113). Enthält eine geordnete Zusammenstellung der von dem Verfasser allein oder mit Anderen in der im Titel angedeuteten Richtung unternommenen Untersuchungen. Die Resultate sind in den Berichten bereits mitgetheilt worden.

Mylius.

Die Constitution des Benzols von Jul. Thomsen (*Ann. Chem.* 205, 133—139, s. diese *Berichte* XIII, 1321, 1806 und 1808).

Auffindung der Methylamine im käuflichen Trimethylamin-chlorhydrat von J. L. Eisenberg (*Ann. Chem.* 205, 139. S. diese *Berichte* XIII, 1667).

Ueber einige Derivate des Isobutylaldehyds von A. Lipp. (*Ann. Chem.* 205, 1) ist in diesen *Berichten* (XIII, 905) bereits mitgetheilt.

Ueber die Synthese neuer Säuren der Brenztraubensäure-Reihe: Propionylameisensäure von L. Claisen und E. Moritz. (*Chem. soc.* 1880, I, 691. S. diese *Berichte* XIII, 2121.)

Die Aenderung des Molekulargewichts und das Molekularrefraktionsvermögen, zweite Folge von J. V. Janovsky (*Wien, Akad. Ber.* 1880, LXXXII, II, 147). Die neuen Versuchsreihen, welche der Verfasser angestellt hat, um den Zusammenhang des Molekulargewichts, beziehungsweise der molekularen Struktur mit dem Refraktionsvermögen zu bestimmen, bestätigen die am Ende der vorigen Arbeit (*Wien Akad. Ber.* LXXXI, 539) aufgestellten Sätze, welche jetzt folgendermassen formulirt werden: Das Refraktionsvermögen der Kohlenstoffverbindungen ist sowohl von der Anzahl, als auch von der Art der Lagerung der Atome abhängig. Isomere Sub-

stanzen zeigen ungleiche Refraktionsexponenten. Der Refraktions-exponent, somit auch das Refraktionsäquivalent der Elemente in ihren Verbindungen ist variabel und abhängig von der Qualität und Quantität der im Moleküle vorhandenen Atome. Bei homologen Reihen wechselt der Werth der Differenz der Brechungsexponenten und hängt von der Sättigungscapacität der Kohlenwasserstoffe ab. Gesättigte Verbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} zeigen eine positive, die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} eine negative Differenz bei zunehmendem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt.

Ueber die Verschiedenheit des Brechungsvermögens eines Körpers im gelösten und ungelösten Zustand wird in einem späteren Artikel gesprochen werden.

Schotten.

Untersuchungen über Isomerie: Benzol und Dipropargyl von Berthelot und Ogier (*Compt. rend.* 91, 781). Von beiden Verbindungen wurde die Verbrennungswärme bestimmt, um daraus die Energie bei ihrer Bildung zu berechnen, da nach Berthelot's Theorie die Verbindungen um so weniger stabil sind, je dichter die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen ist. Bei der Verbrennung des Benzols entsteht stets etwas Kohlenoxyd, bei der des Propargyls scheidet sich Kohle ab, was natürlich bei der Berechnung berücksichtigt worden ist.

Die Verbrennungswärme für Benzol 78 g beträgt 783°,
 - - - Dipropargyl - 853.6°

so dass die Bildungswärme für Benzol ist:

C_6 (Diamant) + $H_6 = C_6H_6$, Gas = - 12.2°; flüssig = - 5°,

C_6 (Kohle) + $H_6 = C_6H_6$, Gas = + 5.8°; flüssig = + 13°,

für Dipropargyl:

C_6 (Diamant) + $H_6 = C_6H_6$, Gas = - 82.8°,

C_6 (Kohle) = - 64.8°.

Das Dipropargyl polymerisirt sich leicht. Bei 6stündigem Erhitzen auf 225° verwandelt es sich in eine in Aether unlösliche Harzmasse, die beim Erhitzen sich zersetzt; bei 1stündigem Erhitzen auf 300° verkohlt es unter Erzeugung beträchtlicher Gasmengen, durch rauchende Salpetersäure wird es in heftiger Reaktion in nitrirte Harze, durch Jod in jodirte Harze übergeführt, in concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter Schwärzung und beim Verdünnen der Lösung erhält man ein Hydrat. Bei keiner dieser Polymerisationen entsteht jedoch auch nur eine Spur Benzol.

Pinner.

Untersuchungen über die Affinitätsgrösse des Kohlenstoffs.

1) Ueber Verwandlung der Chlorkohlensäure in Ameisensäure von A. Geuther (*Ann. Chem.* 205, 223—226). Die Reduktion des Chlorkohlensäureäthers zu Ameisensäure, resp. Ameisensäureäther durch Natriumamalgam gelingt besonders gut, wenn man 10 g Chlorkohlensäure-

äthyläther, 10 g Wasser und 150 g Natriumamalgam von 3 pCt. unter häufigem Umschütteln bei möglichst niedriger Temperatur auf einander wirken lässt. Auf diese Weise entstehen 51 pCt. der berechneten Menge Ameisensäure, welche alle Eigenschaften der gewöhnlichen Ameisensäure besitzt. Es hätte hierbei möglicherweise eine andere als die gewöhnliche Ameisensäure gebildet werden können, wenn die im Chlorkohlenoxyd durch Chlor gesättigten Valenzen des Kohlenstoffs nicht gleich wären.

2) Ueber neue Kohlensäureäther von Br. Röse (*Ann. Chem.* 205, 227—255). Zu demselben Zwecke, zu welchem Hr. Schreiner (*diese Berichte* XIII, 2080) gemischte Kohlensäureäther darstellte, hat der Verfasser analoge Versuche angestellt, welche von denen des Hrn. Schreiner abweichende Resultate geben und zu dem entgegengesetzten Schluss führen: Dass die beiden Valenzen, welche das Chlor im Chlorkohlenoxyd binden, einander gleich sind. Die Chlorkohlensäureäther, deren sich Hr. Röse zur Darstellung gemischter Kohlensäureäther bediente, hat derselbe bis auf den Aethyläther zum ersten Mal vollkommen rein in Händen gehabt, so dass er ihre physikalischen Eigenschaften feststellen konnte. Es sind die folgenden: Chlorkohlensäuremethyläther (Siedep. 71.4° corr.; Spec. Gew. 1.236 bei 15°); Chlorkohlensäurepropyläther (Siedep. 115.2° corr.; Spec. Gew. 1,094 bei 15°); Chlorkohlensäureisobutyläther (Siedep. 128.8 corr.; Spec. Gew. 1.053 bei 15°); Chlorkohlensäureisoamyläther (Siedep. 154.3° corr.; Spec. Gew. 1.032 bei 15°). Die Zersetzbarkeit dieser Chlorkohlensäureäther nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt der bezüglichen Alkohole ab, soweit es sich um ihr Verhalten zu Wasser und zu Alkoholen handelt. — Um die gemischten Kohlensäureäther darzustellen, wurden die Chlorkohlensäureäther mit den betreffenden Alkoholen bei $+8$ bis 6° im Keller 3—4 Wochen in Berührung gelassen, da sich herausgestellt hatte, dass die Alkohole mit höherem Kohlenstoffgehalt aus den gemischten Kohlensäureäthern Alkohole mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt bei erhöhter Temperatur auszutreiben vermögen. Die so gewonnenen Aether hatten die in folgender Tafel angegebenen Eigenschaften, wobei zu bemerken ist, dass in den Formeln der vorn stehende Alkoholrest die Stelle des Chlor im Chlorkohlensäureäther einnimmt.

Formel nach der Darstellungswiese	Siedepunkt	Spec. Gewicht bei 27°	Brechungs-exponent bei 22—23°
$C_2H_5O.CO.OCH_3$. .	109.2	1.002	1.3770
$CH_3O.CO.OC_2H_5$. .	109.2	1.002	1.3772
$C_3H_7O.CO.OCH_3$. .	130.8	0.978	1.3860
$CH_3O.CO.OC_3H_7$. .	130.8	0.978	1.3880
$C_4H_9O.CO.OCH_3$. .	143.6	0.951	1.3922
$CH_3O.CO.OC_4H_9$. .	143.6	0.951	1.3923
$C_4H_9O.CO.OC_2H_5$. .	160.1	0.931	1.3970
$C_2H_5O.CO.OC_4H_9$. .	160.1	0.931	1.3965
$C_5H_{11}O.CO.OC_2H_5$. .	182.3	0.924	1.4042
$C_2H_5O.CO.OC_5H_{11}$. .	182.3	0.924	1.4053

Wie man sieht, stimmen hier die physikalischen Eigenschaften der gleich zusammengesetzten Aether vollständig miteinander überein, auch wenn sie auf entgegengesetztem Wege gewonnen sind, woraus zu schliessen ist, dass ein X-Kohlensäure-Y-Aether identisch ist mit einem Y-Kohlensäure-X-Aether, die beiden Valenzen der Gruppe CO'' demnach gleichwerthig sind. — Die Chlorkohlensäureäther benutzte der Verfasser, abgesehen von dem erörterten eigentlichen Zweck, zur Darstellung bisher wenig oder nicht bekannter einfacher Kohlensäureäther: Des Methylkohlensäureäthers (Siedep. 90.6° und 1.065 Specificisches Gew. bei 17° , worüber zu vergleichen *diese Berichte* XIII, 2081), welcher bei -0.5° erstarrt, bei $+0.5^\circ$ schmilzt und bei 22 bis 23° den Brechungsexponenten 1.3748 besitzt; des Propylkohlensäureäthers (Siedep. 168.2° corrigirt; Specificisches Gew. 0.949 bei 17° ; Brechungsexponent 1.3980 bei $22-23^\circ$), des Isobutylkohlensäureäthers (Siedep. 190.3 corrigirt; Specificisches Gew. 0.919 bei 15° ; Brechungsexponent 1.4048 bei $22-23^\circ$) und des Isoamylkohlensäureäthers (Siedep. 228.7 corrigirt; Specificisches Gew. 0.912 bei 15° ; Brechungsexponent 1.4153 bei $22-23^\circ$).

Das Verhalten der gemischten Kohlensäureäther gegen Phosphorpentachlorid entsprach der oben erwähnten Erfahrung, dass die kohlenstoffreicheren Alkohole eine grössere Neigung besitzen, mit der Kohlensäure verbunden zu bleiben als die kohlenstoffärmeren, es bildete sich nämlich neben Phosphoroxychlorid das dem niederen Alkohole entsprechende Chlorid und der Chlorkohlensäureäther des Theren Alkohols.

Ueber Aether der vierbasischen Kohlensäure wird noch folgendes mitgetheilt (S. 249): Da die Angaben Bassets bestätigt werden konnten, dass sich bei der Darstellung des Orthokohlensäureäthers aus Alkohol, Natrium und Chlorpikrin bei Ueberschuss von Natriumalkoholat ein Theil des gebildeten Orthokohlensäureäthers zersetzt, so wurde die Darstellungsweise dahin verbessert, dass unter beständigem Umschütteln zu einer alkoholischen Lösung von Chlorpikrin, welches stets im Ueberschuss blieb, die Lösung des Alkoholats gegeben wurde. Die hierdurch erreichte Ausbeute an Orthokohlensäureäther betrug 30 pCt. der berechneten Menge. Auf gleiche Weise konnte Orthokohlensäurepropyläther, $C_3H_7(OC_3H_7)_4$, (Siedep. 224.2° corrigirt; Specificisches Gew. 0.911 bei 8°), und Orthokohlensäureisobutyläthers (Siedep. 244.9° corrigirt; Specificisches Gew. 0.900 bei 8°) dargestellt werden. Die Darstellung des Orthokohlensäuremethyläthers dagegen gelang nicht.

Myliua.

Ueber Paraoxyphenol und einige vom Hydrochinon derivirende Aldehyde und Alkohole von A. Hantzsch (*Journ. pr. Chem.* (2) 22, 460—476). Während Paradiazoisol beim Kochen mit Wasser unter Stickstoffentwicklung in Hydrochinon und Methylalkohol zerfällt, wird aus Paradiazophenetolsulfat beim Kochen mit schwefelsaurem Wasser Paraoxyphenetol (Hydrochinonmonoäthyläther) gebildet. Dasselbe bildet breite, sehr dünne, atlasglänzende Blätter von 66° Schmelzpunkt und 247° Siedepunkt, welche sich merklich in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether lösen und mit Wasserdämpfen nicht sehr flüchtig sind. Es zerfällt schon beim Kochen mit verdünnter Jodwasserstoffsäure in Hydrochinon und Alkohol. In kalischer Lösung mit Chloroform erwärmt, liefert es 40 bis 45 pCt. der theoretischen Menge an Aethylparaoxysalicylaldehyd, $C_6H_3.OH.CHO.OC_2H_5$, kurze, dicke, fast rechtwinklige, gelbe Prismen mit schiefer Endfläche von 51.5° Schmelzpunkt und 230° Siedepunkt, welche von Wasser kaum, von Alkohol, Aether und Chloroform leicht gelöst und mit Wasserdämpfen leicht verflüchtigt werden. Dieser Aldehyd ist ganz geruchlos. Der Aethylparaoxysalicylaldehyd giebt bei der Behandlung mit Säuren das Aethyl nicht ab, im Gegensatz zum Paraoxyphenetol. Sein Acetylprodukt, $C_6H_3.CHO.OC_2H_5.O_2C_2H_3$, schmilzt bei 69° , siedet unter theilweiser Zersetzung bei 285° und giebt ebensowenig wie seine Muttersubstanz das Aethyl ab, wahrscheinlich wegen der mit Säuren sehr leicht eintretenden Abspaltung von Essigsäure. — Der Diäthylparaoxysalicylaldehyd entsteht sehr leicht, wenn Aethylparaoxysalicylaldehyd mit alkoholischer Kalilauge erwärmt wird. Er bildet feine, strahlig gruppirte weisse Nadeln, schmilzt bei 60° und siedet bei 280 — 285° . Alle drei Aldehyde sind gegen oxydirende Einflüsse sehr stabil. Selbst Salpetersäure oxydirt den Diäthylparaoxysalicylaldehyd

nicht, sondern verwandelt ihn in Mononitrodiäthylparaoxysalicylaldehyd, gelbe, sehr spröde, bei 129—130° schmelzende, unzersetzt nicht flüchtige Nadeln, welche sich in heissem Wasser leichter lösen als die bisher beschriebenen Aldehyde. — Durch Natriumamalgam wird der Monoäthylparaoxysalicylaldehyd zu Aethylparaoxysaligenin, $C_6H_3.OH.O C_2H_5.CH_2OH$, reducirt. Dasselbe stellt grosse, dicke Tafeln von rhombischem Querschnitt dar, welche bei 83.5° schmelzen und durch längeres Erwärmen auf 100°, sowie durch Berührung mit Säuren dem Saligenin ähnlich verharzen. — Der Diäthylparaoxysalicylaldehyd wird durch Natriumamalgam nicht angegriffen, der Acetylmonäthylaldehyd erst, nachdem das Acetyl durch das gebildete Alkali abgetrennt worden ist.

Mylius.

Notiz über die Oxydation des Paraxylenolmethyläthers von F. Canzoneri (*Gazz. chim.* X, 516—517). Durch Kochen von Paraxylenolmethyläther mit verdünnter Salpetersäure wurde ein schwer trennbares Säuregemenge erhalten, aus welchem zwei Körper isolirt werden konnten. Der eine, bei 172—174° schmelzende, ist wahrscheinlich Oxymethylnitrotoluylsäure, welche bei 173—175° schmilzt (S. diese Berichte XII. 2368), der andere vom Schmelzpunkt 156—160° scheint die bei 156° schmelzende Oxymethyltoluylsäure (diese Berichte XI, 1587) zu sein.

Mylius.

Ueber das Acetyl- α -Naphthol von G. Tassinari (*Gazz. chim.* X, 491). Das Acetyl- α -Naphthol wird, wenn man zu seiner Darstellung Essigsäureanhydrid und Natriumacetat verwendet, in Form grosser, bei 49° schmelzender Krystalle erhalten, während Schaeffer (diese Berichte II, 131) diese Verbindung als nicht krystallisirbar beschreibt.

Mylius.

Die Ferrocyanwasserstoffsäure in ihren Verbindungen mit Amin von Louis Jul. Eisenberg (*Liebigs Ann.* 205, 265). Die in diesen Ber. (XII, 2234) angekündigte Untersuchung über einige Ferrocyanate von Aminbasen ist jetzt ausführlich mitgetheilt. Verfasser hat gefunden, dass diese Ferrocyanate, auf deren meist grosse Löslichkeit in Wasser und leichte Zersetzbarkeit durch dasselbe von anderen Forschern aufmerksam gemacht worden ist, so dass ihre Reindarstellung mit grossen Schwierigkeiten verknüpft scheint, in Alkohol und Aether weit weniger löslich sind und beim Kochen mit diesem Lösungsmittel sich wenig oder garnicht zersetzen.

Saures ferrocyanwasserstoffsäures Dimethylanilin, $[C_6H_5N(CH_3)_2]_2.H_4FeCy_6$, bereits von Fischer beschrieben, enthält $2H_2O$. Der in salzsaurer Lösung von Dimethylanilin durch Ferrocyankalium erhaltene Niederschlag wird erst mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und lässt sich bequem trocknen. Er ist fast unlöslich in kaltem Wasser, zersetzbar durch heisses Wasser, unlöslich in Alkohol und durch Kochen damit nicht zersetzbar.

Das neutrale Anilinsalz $(C_6H_5NH_2)_4H_4FeCy_6$ wurde aus Ferrocyanwasserstoffsäure und überschüssigem Anilin, beide in alkoholischer Lösung, als weisser Niederschlag erhalten, bildet weisse, perlmutterglänzende Krystalle, die schon nach zwölfstündigem Aufbewahren einen gelblichen Stich annehmen, sich sehr leicht in Wasser lösen, durch heisses Wasser zersetzt werden, unlöslich sind in Weingeist und Aether und beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, sich zersetzen.

Das saure Anilinsalz, $(C_6H_5NH_2)_2H_4FeCy_6$, in derselben Weise aber unter Anwendung überschüssiger Säure dargestellt, ist ein weisser Niederschlag. Ferner wurden wie das Anilinsalz gewonnen: das neutrale Metatoluidinsalz $(C_7H_9NH_2)_4 \cdot H_4FeCy_6$, das neutrale Orthotoluidinsalz, $(C_7H_9N)_4 \cdot H_4FeCy_6$ und das Xylidinsalz, $(C_8H_{11}N)_4 \cdot H_4FeCy_6$. Acetamid und Ferrocyanwasserstoffsäure geben einen weissen Niederschlag, welcher jedoch nichts Anderes als Ammoniumferrocyanat ist.

Pinner.

Ueber die Bildung von Chloroform aus Alkohol und Chlorcalcium von A. Béchamp (*Compt. rend.* 91, 771). Verfasser hat das Gas, welches sich bei der gebräuchlichen Darstellung des Chloroforms in dem Augenblick, wo die Masse sich aufbläht, entwickelt, als aus reinem Sauerstoff bestehend gefunden. Um über die Ursache dieser Sauerstoffentwicklung Aufschluss zu erhalten, wurden verschiedene Versuche angestellt, welche ergaben, dass reiner Chlorcalcium beim Erwärmen mit Wasser, sobald die Masse in's Kochen geräth, Sauerstoff entwickelt und dass auch bei der Chloroformdarstellung erst, nachdem das Chloroform überdestillirt ist, und die Temperatur bis zum Siedepunkt des Wassers gestiegen ist, die Entwicklung des Sauerstoffs beginnt.

Pinner.

Vorläufige Mittheilung über eine neue Säure der Reihe $C_nH_{2n-4}O_6$ von A. Bauer und M. Gröger (*Wien. Akad. Ber.* 1880, LXXXII, II, 164). Monochlorkorksäure liefert mit Cyankaliumlösung und nachher mit Aetzkali behandelt, eine gut krystallisirende Säure von der Formel $C_6H_{11} \cdot (COOH)_3$. Sie steht zu der Korksäure in derselben Beziehung, wie die homologe Tricarballylsäure zu den Brenzweinsäuren.

Schotten.

Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer III Lutidin von H. Weidel und J. Herzig (*Wien. Akad. Ber.* 1879, LXXX, II, 821). Bei der Oxydation des zwischen 150 und 170° destillirenden Oels mit dem sechsfachen Gewicht Kaliumpermanganat in einer auf 60—70° erwärmten, ca. 7procentigen Lösung entstehen vier Säuren. Die durch ihr schwerlösliches Bleisalz ausgezeichnete Isocinchomeronsäure, $C_7H_5NO_4$, krystallisirt in mikroskopischen Blättchen und aus heissen Lösungen mit 1, aus kalten bei langsamem Verdunsten mit $1\frac{1}{2}$ Mol. aq. Sie ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol; schwer löslich in reinem heissen Wasser,

leicht aber, wenn demselben einige Tropfen einer Mineralsäure zugefügt sind. Beim Erhitzen der Säure sublimirt ein Theil unzersetzt; der Schmelzpunkt liegt bei 236° . Mit den Metalloxyden verbindet sie sich zu meist gut krystallisirenden Salzen. Lösungen der Säure oder ihrer Salze färben sich mit Eisenoxydulsalzen röthlich-gelb und scheiden nach längerem Stehen einen braunen Niederschlag ab. Die Säure ist trotz scheinbarer Unterschiede identisch mit der Pyridindicarbon-säure von Devar (*Zeitschr. f. Chem.* 1871, 116) und der β -Säure von Ramsay (*Jahresber.* 1877, 436 und 1878, 438). Mit Kalk destillirt, liefert sie fast die berechnete Menge Pyridin; für sich über den Schmelzpunkt erhitzt, neben wenig Pyridin, die bei 228° schmelzende Nicotinsäure, $C_6H_5NO_2$.

Die zugleich mit der eben beschriebenen Säure durch Bleicarbonat gefällte isomere Lutidinsäure ist in warmem Wasser und Alkohol leicht löslich; ziemlich leicht in kaltem Wasser; fast unlöslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Sie krystallisirt in mikroskopischen Nadeln mit 1 Mol. Wasser. Schmelzpunkt 219.3° uncorr. Mit Eisensulfatlösung färbt sich die Säure, auch in starker Verdünnung blutroth; nach einiger Zeit scheidet sich ein braunrother Niederschlag aus. Die Salze der Lutidinsäure krystallisiren weniger gut, als die der isomeren Isonicotinsäure. Bei der Destillation mit Kalk entsteht fast die berechnete Menge Pyridin. Für sich erhitzt, geht die Lutidinsäure unter Abspaltung von 1 Mol. Kohlensäure in die von Skraup (*diese Ber.* XII, 2333) beschriebene γ -Pyridinmonocarbon-säure über. Letztere, vom Verfasser Isonicotinsäure genannte Säure krystallisirt aus heissem Wasser in feinen farblosen Nadeln, ohne Krystallwasser. Beim Erhitzen verflüchtigt sie sich, ohne vorher zu schmelzen; im zugeschmolzenen Rohr schmilzt sie bei 309.5° . Das Silbersalz scheidet sich aus kalten Lösungen gallertartig, beim Erkalten heisser Lösungen als Krystallpulver aus. Bleizucker und Bleiessig erzeugen keinen Niederschlag, Kupferacetat einen grünen, krystallinischen. Aus einer Lösung der Säure in mässig concentrirter Salzsäure fällt beim Verdunsten die Verbindung $C_6H_5NO_2 \cdot HCl$ in glänzenden monoklinen Säulen. Das Platindoppelsalz krystallisirt mit 1 Mol. aq.

Die Bildung zweier isomerer Dicarbonpyridinsäuren beweist die Existenz zweier isomerer Lutidine oder Dimethylpyridine in dem zwischen 150 und 170° siedenden Oel.

Das Filtrat von den unlöslichen Bleisalzen der Dicarbonsäuren enthält die Salze der Nicotinsäure und der Isonicotinsäure. Diese Säuren sind aus den Lutidinen wahrscheinlich unter Abspaltung von Ameisensäure entstanden. In der That wurde die Bildung der letzteren bei der Oxydation constatirt. Die Säuren werden durch heissen Alkohol getrennt, in welchem sich die Isonicotinsäure nur sehr schwierig löst.

— Die Ausbeute an Isocinchomeronsäure betrug 28 pCt., an Lutidinsäure 32 pCt., an Nicotin- und Isonicotinsäure zusammen 15 pCt. Von einer Säure (Schmelzpunkt 269°), deren Analyse zu der Formel $C_5 H_3 N \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ COOH \end{array} \right.$ führte, wurden nur ganz geringe Mengen gefunden.

Schotten.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Diparatolyguanidin von A. G. Perkin (*Chem. soc.* 1880, I, 696). Wenn man das aus Chlorcyan und Paratoluidin bereitete Guanidin in kleinen Portionen in Salpetersäure vom specifischen Gew. 1.5 bringt, so bildet sich vorwiegend Dinitroparatolyguanidin, welches in der Form seines schwerlöslichen, salpetersauren Salzes von dem gleichzeitig entstehenden, noch nicht näher untersuchten Trinitroprodukt getrennt wird. Das Dinitroprodukt krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen orangerothen Prismen, Schmelzpunkt 197° . — Fügt man Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.4 zu dem in Alkohol suspendirten Paratolyguanidin, so findet zuerst eine heftige Reaktion zwischen dem Alkohol und der Säure statt, dann eine zweite, in welcher ein gelber, krystallinischer Körper ausgeschieden wird; es ist Dinitroparatolyharnstoff (Schmelzpunkt 233°). Durch Reduktion desselben entsteht der Harnstoff des Paratolyldiamins. Ammoniak fällt letzteren aus der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes in Gestalt feiner Nadeln. Er ist sehr elektrisch; bei hoher Temperatur zersetzt er sich, ohne vorher zu schmelzen. Das salzsaure Salz enthält 2 Mol. Salzsäure; ein Platindoppelsalz ist nicht leicht rein darzustellen. Schotten.

Die Wirkung hoher Temperatur auf ein Gemisch der Dämpfe von Benzol und Toluol. Zwei neue Methylendiphenylene, von Th. Carnelley (*Chem. soc.* 1880, I, 701). Nach zehnmaligem Durchleiten der Dämpfe der unterhalb 120° siedenden Antheile durch ein zur Rothglut erhitztes eisernes Rohr waren 32 pCt. in Körper umgesetzt, die zwischen 120° und 440° destillirten. Es waren dies: Diphenyl, ca. 34 pCt., Paratolyphenyl, ca. 16 pCt., Orthoparaditoyl, Siedep. $272-280^{\circ}$, ca. 7 pCt., wenig Naphtalin, γ -Methylendiphenylen. Letzteres krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen Platten und Prismen, Schmelzp. 118, Siedep. 295° . Das Pikrat krystallisirt in glänzenden, blutrothen Nadeln, Schmelzp. $79-81^{\circ}$. Das Chinon bildet goldgelbe, bei 280° schmelzende sublimirbare Nadeln. Das Dibromid krystallisirt in Nadeln oder Octaëdern, Schmelzp. 162° . — Isomer mit diesem Methylendiphenylen, wahrscheinlich der Dimetamodification, ist das gleichfalls in dieser Reaktion entstehende δ - oder Diparamethylendiphenylen, Schmelzp. 208° , Siedep. gegen 320 . Sein Chinon schmilzt bei 288° zu einem urangelben, fluorescirenden Oel. Das Diparaprodukt ist wohl identisch mit Linnemanns Benzhydrolen (*Ann. Chem.* 133, 1). Keins der neuen Methylendiphenylene ist

identisch, weder mit dem von Gräbe und von Fittig erhaltenen, noch mit dem von Berthelot und von Barbier untersuchten sogenannten Fluoren. — Weitere Reaktionsprodukte sind Phenanthren, Anthracen, Paradiphenylbenzol, identisch mit demjenigen von Riese (*Zeitschr. Chem.* [2] 6, 172) und dem von Schulz (*diese Ber.* VII, 1365); ein Kohlenwasserstoff $C_{32}H_{28}$, der ein krystallisirtes, bei 180° schmelzendes Chinon liefert, andere, noch nicht näher untersuchte Kohlenwasserstoffe und oberhalb 427° siedende harzige Produkte, aus denen kein definirter Körper isolirt werden konnte.

Schöten.

Darstellung der Glycolsäure aus Zucker von Heinr. Kiliari (*Ann. Chem.* 205, 191). Levulose und Dextrose werden schon in der Kälte durch Silberoxyd zu Glycolsäure, Oxalsäure und Kohlensäure oxydirt und zwar entsteht aus Levulose mehr Glycolsäure wie aus Dextrose und die Ausbeute an Glycolsäure wird vermehrt, wenn man gleich kohlen-sauren Kalk zusetzt. Es wird daher, um schnell kleine Mengen von Glycolsäure zu erhalten, folgende Vorschrift gegeben. 1 Th. Rohrzucker wird mit 20 Th. 2 proc. Schwefelsäure zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht, die Schwefelsäure durch Baryumcarbonat entfernt und das Filtrat zu der feuchten Mischung von 2 Th. kohlen-saurem Kalk und aus 10 Th. Höllenstein bereitetem Silberoxyd gesetzt. Nach dem Aufhören der Kohlensäureentwicklung erwärmt man einige Zeit auf 50° und dampft das silberfreie Filtrat ein. Aus 8.5 g Rohrzucker wurden 2.5 g glycolsaurer Kalk erhalten. Pinner.

Versuche zur Oxydation stickstoffhaltiger methylierter Benzolabkömmlinge von A. Brückner (*Ann. Chem.* 205, 113—132, vgl. Stoddart, *diese Berichte* XI, 293). Aus käuflichem Xylol dargestelltes und bei 215 — 220° siedendes Xylidin wurde mit Paratoluychlorid in Toluylylxyloidin, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CO NH C_6H_3(CH_3)_2$, (bei 139° schmelzende Nadeln) übergeführt, dasselbe nitirt und das bei 245° schmelzende Toluylnitroxylidin mit Zinn und Salzsäure reducirt. Es entstand hierbei eine Anhydrobase, Anhydrotoluyldiamidoxylol, $C_{16}H_{16}N_2$, welches bei 217° schmilzt und dessen Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat in Alkohol leichter löslich sind wie in Wasser. Mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt liefert es in kleiner Menge eine in Weingeist lösliche Säure.

Benzoylparatoluidin (Schmp. 155°) lässt sich durch allmählichen Zusatz von Chromsäure in essigsaurer Lösung zu Benzoylparamidobenzoësäure, $C_6H_4(NHC_7H_5O) \cdot CO_2H$, oxydiren, welche aus Weingeist in bei 278° schmelzenden Nadelsternen krystallisirt und sehr leicht lösliche Alkalisalze, fast unlösliche Erdalkalisalze bildet.

Benzoylorthotoluidin (Schmp. 142°) lässt sich durch Kaliumpermanganat zu Benzoylorthoamidobenzoësäure oxydiren, welche bei 182° schmilzt und identisch ist mit der aus Anthranilsäure und Benzoylchlorid zu erhaltenden Säure. Analysirt wurden das Natrium-

salz $C_{14}H_{10}NO_3Na + 4H_2O$, das Baryumsalz ($3H_2O$), das Calciumsalz ($3H_2O$) und das Magnesiumsalz ($4H_2O$). Letztere drei Salze sind wenig löslich.

Das Toluylsäureanilid liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Terephtalsäure.

Pinner.

Ueber die Oxydation des Mannits von J. A. Pabst (*Compt. rend.* 91, 728). Um über die Constitution des Mannits Aufschluss zu erhalten, namentlich darüber, ob derselbe sich vom normalen Hexan (Sdp. $69-70^{\circ}$) herleitet oder nicht, da nach Versuchen von Bouchardat bei der Reduktion des Mannits ein bei $58-62^{\circ}$ siedendes Hexan erhalten wird, wurde der Mannit in verdünnter alkalischer Lösung mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung oxydirt (40 g Mannit und 100 g Kaliumcarbonat in 1 L Wasser mit 120 g $KMnO_4$ in 3 L Wasser). Nach Beendigung der unter beträchtlicher Wärmeentwicklung vor sich gehenden Oxydation wurde das Filtrat mit Essigsäure übersättigt, einige Kubikcentimeter Calciumacetatlösung hinzugesetzt, um geringe Mengen von Oxalsäure und Weinsäure zu fällen und die Lösung dann mit überschüssigem Calciumacetat gefällt. Der Niederschlag ist in Wasser, Essigsäure, Kalilauge unlöslich und $(C_6H_5O_9)_2Ca_3$ zusammengesetzt. Aus dem Kalksalz wurde das Ammoniumsalz dargestellt und analysirt. Die freie Säure aus dem Bleisalz zu gewinnen gelingt nicht, da sie sich unter Kohlensäureabspaltung zersetzt. Aus der Tribasicität der Säure schliesst Verfasser auf die Anwesenheit von Seitenketten im Mannit und schreibt dem Mannit die Constitution $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COH (CH_2OH)_2$, der aus demselben entstehenden Säure, welche Dioxycitronensäure genannt wird, die Constitution $CO_2H \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COH (CO_2H)_2$ zu.

Pinner.

Ueber Cinchonidin und Homocinchonidin von O. Hesse (*Ann. Chem.* 205, 194). Herr Hesse beschreibt genauer die Trennung dieser beiden, im käuflichen Cinchonidinsulfat neben Chininsulfat vorkommenden Alkaloide von einander. Zunächst wird eine Probe mit überschüssigem Seignettesalz und das Filtrat mit Ammoniak versetzt. Erfolgt Trübung, so muss die Gesamtmenge des Sulfats erst in das fast unlösliche Tartrat übergeführt werden, anderenfalls wird sogleich das Sulfat in verdünnter Lösung mit Ammoniak ausgefällt, das Basengemenge nach dem Trocknen aus kochendem Alkohol wiederholt umkrystallisirt, wobei das Chinin in den Mutterlaugen bleibt, die Krystalle in 25 Th. kochendem Wasser gelöst und die Lösung, sobald sie bis 35° erkaltet ist, abfiltrirt. Es scheidet sich Cinchonidinsalz aus, welches nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein ist. Das Cinchonidin ist rein, wenn es in saurer schwefelsaurer Lösung nicht fluorescirt, bei $199-200^{\circ}$ (uncorr.) schmilzt und wenn sein Sulfat aus 50 Th. Wasser beim Erkalten in glänzenden Nadeln krystallisirt. Die Zu-

sammensetzung der Base nimmt jetzt auch Hesse (wie Skraup) auf Grund neuer Analysen namentlich von Salzen der Base zu $C_{19}H_{22}N_2O$ an. Das Cinchonidin schmilzt bei $199-200^{\circ}$ und löst sich bei 15° in 188 Th. Aether und bei 13° in 16.3 Th. 97 proc. Weingeist. Analysirt wurden das Chlorhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl + H_2O$, welches in derben octaëdrischen Krystallen anschiesst, das Platindoppelsalz $C_{19}H_{22}N_2O \cdot H_2PtCl_6$, das Sulfat, welches aus Wasser mit $6H_2O$ sich ausscheidet, und an trockener Luft $4H_2O$ verliert, zuweilen jedoch ebenfalls mit $6H_2O$ krystallisirt, aber an der Luft nur $1H_2O$ abgibt und sogar mit $3H_2O$ krystallisiren kann, das chinasaure Salz, welches wasserfreie glänzende Nadeln bildet und das salicylsaure Salz, welches gleichfalls wasserfrei krystallisirt.

Homocinchonidin kommt in den Chinarinden nur in sehr geringer Menge vor. Sein Sulfat ist in der Mutterlauge nach Abscheidung des Cinchonidinsulfats enthalten, scheidet sich beim weiteren Abkühlen derselben gallerartig aus und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 20 Th. Wasser, wobei die Lösung filtrirt wird, sobald ihre Temperatur auf 35° gesunken ist, gereinigt. Es ist rein, wenn das Sulfat sich nicht in glänzenden Prismen, sondern in mattweißen Nadeln ausscheidet. Die freie Base krystallisirt aus Weingeist in Blättchen oder Prismen, schmilzt bei $205-206^{\circ}$ (uncorr.), besitzt in saurer schwefelsaurer Lösung keine Fluorescenz und giebt mit Chlor und Ammoniak keine Färbung, das Chlorhydrat krystallisirt aus sehr concentrirter Lösung mit $2H_2O$, sonst mit $1H_2O$, das Platindoppelsalz, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot H_2PtCl_6 + H_2O$, ist ein orangefarbenes Krystallpulver, das Jodhydrat bildet farblose, in Jodkaliumlösung unlösliche Prismen, das Sulfoeyanat wasserfreie Nadelbüschel, das Nitrat kurze Prismen mit $1H_2O$, das Tartrat enthält $2H_2O$ und löst sich bei 10° in 1280 Th. Wasser, das Hyposulfit enthält $2H_2O$ und ist bei 13° in 199 Th. Wasser löslich. Das Sulfat bildet gewöhnlich so dünne Nadeln, dass die Masse gallertartig erscheint. Es enthält $6H_2O$, verliert indess sehr leicht all sein Krystallwasser. Mit Phenol vereinigt es sich zu einer in glänzenden Nadeln krystallisirenden Verbindung $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 \cdot C_6H_6O \cdot SO_3 + 5H_2O$. Das saure Sulfat bildet farblose Prismen, das chinasaure Salz mattweise Nadeln.

Pinner.

Ueber Chinchonin von O. Hesse (*Ann. Chem.* 205, 211). Durch eine Reihe von Analysen wird die von Skraup aufgestellte Formel des Cinchonins $C_{19}H_{22}N_2O$ bestätigt. Das neutrale Chlorhydrat giebt mit möglichst neutralem Platinchlorid das basische Platinsalz $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$ als gelben flockigen Niederschlag.

Pinner.

Ueber Inulin von Heinr. Kiliani (*Ann. Chem.* 205, 145—190). Nach eingehender Besprechung der Literatur über Inulin und der

Darstellung dieses Kohlehydrats, welche durch Ausfrierenlassen seiner Lösung bewirkt wurde, ist das Drehungsvermögen desselben bestimmt und übereinstimmend mit Lescoeur und Morelle zu $-36^{\circ} 40'$ für D gefunden worden. Die Analyse der Substanz, welche nicht völlig von stickstoffhaltigen Substanzen und Aschebestandtheilen befreit werden konnte (es wurden gefunden $N = 0.1, 0.07$ pCt., Asche $0.03, 0.05$ pCt.), ergab sich die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Inulins zu $C_{36}H_{62}O_{21}$. Durch Kochen mit Wasser wird das Inulin nicht in Levulose übergeführt, wohl aber durch 40stündiges Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° . Das Rotationsvermögen der aus Inulin dargestellten Levulose wurde $[\alpha]_D = 93.7^{\circ}$ bei 14° gefunden. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure liefert das Inulin nicht wie V. Rose angiebt, Aepfelsäure, Oxalsäure und Essigsäure, sondern Ameisensäure, Oxalsäure, Traubensäure und Glycolsäure, aber, wie bereits von früheren Forschern angegeben ist, weder Zuckersäure noch Schleimsäure. Durch die Einwirkung von Brom und Silberoxyd entstand keine Gluconsäure, wie aus Dextrose, sondern neben Oxalsäure und einer geringen Menge Bromoform nur Glycolsäure. (Schon Hlasiwetz hat constatirt, dass die Levulose, in welche sich das Inulin bei dieser Reaktion zunächst umwandelt, durch Chlor und Silberoxyd keine Gluconsäure, sondern Glycolsäure liefert.) Dextrose giebt bei der Behandlung mit Brom und Silberoxyd schon in der Kälte Gluconsäure, so dass die Reaktion nach Kiliani in dem Sinne verläuft: $C_6H_{12}O_6 + H_2O + Br_2 = C_6H_{12}O_7 + 2HBr$. Bei der Destillation von Inulin mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor erhält man eine geringe Quantität eines jodhaltigen Oels, das nicht in reinem Zustande gewonnen werden kann. Ebenso verhält sich Levulose. — Reines Inulin reducirt nicht Fehling'sche Lösung, ebenso wenig Platinchlorid und Quecksilberchlorid, wohl aber ammoniakalische Silberlösung und Goldchlorid. — Durch Natriumamalgam wird es nicht reducirt. Bei 30stündigem Erhitzen mit 3 Th. Baryhydrat und 6 Th. Wasser auf 180° liefert es beträchtliche Mengen Gährungsmilchsäure. — Durch Invertin wird es nicht in Levulose übergeführt.

Pinner.

Ueber das Waldivin von Ch. Tanret (*Compt. rend.* 91, 886). Verfasser hat aus den sehr bitteren Früchten der in Columbien wachsenden Simaba *Waldivia* den Bitterstoff isolirt und Waldivin genannt. Die fein gepulverten Früchte wurden mit Weingeist erschöpft, der Weingeist abdestillirt, der noch heisse Rückstand mit einer grossen Menge Chloroform geschüttelt, die Chloroformlösung zur Trockne verdampft und der Rückstand wiederholt aus kochendem Wasser mit Hilfe von Thierkohle umkrystallisirt. Die Ausbeute wechselt zwischen 0.1 und 0.8 pCt. — Das Waldivin besitzt die Zusammensetzung $C_{18}H_{24}O_{10} + 2\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in hexagonalen, in Doppelpyramiden endenden Prismen, wird bei 110° wasserfrei, schmilzt unter

Färbung bei 230°, zersetzt sich in höherer Temperatur, besitzt kein Rotationsvermögen, ist wenig (in 600 Th.) in kaltem, in 30 Theile kochendem Wasser, leichter in salz- und säurehaltigem Wasser, in 60 Th. 70 proc. Weingeist, doch erst in 190 Th. absolutem Weingeist, reichlich in Chloroform löslich, unlöslich in Aether. Seine wässrige Lösung schäumt stark beim Umschütteln. Es ist ausserordentlich bitter, fällt Tanninlösung und ammoniakalische Bleizuckerlösung. In Schwefelsäure und Salpetersäure ist es ohne Zersetzung löslich. Durch Alkalien wird es leicht verändert. Durch Kali- und Natronlauge verliert es augenblicklich seine Bitterkeit, weniger schnell durch Ammoniak und durch Alkalicarbonate, noch langsamer durch die Bicarbonate. Dabei wird die Lösung gelb (auf Zusatz von Säuren wieder farblos), reducirt Fehling'sche Lösung und dreht die Polarisationssebene nach links.

Schliesslich bemerkt Verfasser, dass das von Levy 1851 aus Simaba Cedron isolirte Cedrin, welches später Cloëz nicht erhalten konnte, wahrscheinlich identisch mit Waldivin sei, da die Früchte von Simaba Cedron häufig mit denen von Simaba Waldivia vermischt würden.

Pinner.

Ueber Phytolaccinsäure von A. Terreil (*Compt. rend.* 91, 856). Verfasser hat in den Beeren von *Phytolacca Kaempferi*, in geringerer Menge in *Phytolacca decandra*, das saure Kaliumsalz einer neuen Säure, der Phytolaccinsäure, aufgefunden. Die Beeren werden mit 40—50 proc. Weingeist ausgezogen, der in gelinder Wärme bis fast zur Trockne verdampfte Auszug in 90 proc. Weingeist gelöst, die Lösung verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, aus der Lösung nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure durch Bleizucker färbende Verunreinigungen niedergeschlagen, dann durch Bleiessig aus dem Filtrat die Säure gefällt. Aus dem Bleisalz wird dann die Säure durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt. Die Säure ist ein unkrystallisirbares, durchscheinendes, gelbbraunes, nicht zerfliessliches Gummi, sehr leicht in Wasser und starkem Alkohol, wenig in Aether löslich, reagirt stark sauer und zeigt die charakteristische Eigenschaft, in wässriger Lösung durch Salzsäure oder Schwefelsäure beim Erhitzen zu gelatiniren. Diese gallertartige Säure ist in Alkalien und in Ammoniak leicht löslich und wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder gallertartig niedergeschlagen. Die Phytolaccinsäure reducirt beim Erhitzen Silbernitrat. In ammoniakalischer Lösung giebt sie mit Silbernitrat einen gelblichen Niederschlag. Analysen sind aus Mangel am Material nicht ausgeführt worden.

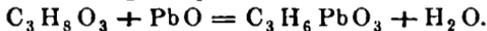
Pinner.

Ueber die Zusammensetzung des kaukasischen Petroleums von P. Schützenberger und N. Jonine (*Compt. rend.* 91, 823). Verfasser haben übereinstimmend mit den Untersuchungen von Beilstein und Kurbatow (*diese Berichte* XIII, 1818) gefunden, dass das

kaukasische Petroleum hauptsächlich aus reducirten Benzolkohlenwasserstoffen, $C_n H_{2n}$, besteht und zwar sowohl die leichtest als die schwerst flüchtigen Antheile. Sie schlagen für diese Kohlenwasserstoffklasse, welche gegen Brom, Schwefelsäure und Salpetersäure inaktiv sind, den Namen Paraffene vor. In dunkler Rothgluth verwandeln sie sich zum Theil in Produkte, welche sich energisch mit Brom vereinigen und durch concentrirte Schwefelsäure verharzt werden. Mit Chlor liefern sie bei Gegenwart von Jod gechlorte Produkte, selbst welche im Vacuum nicht ohne Zersetzung destillirbar sind und durch weingeistige Kalilauge oder Kaliumacetat schon in der Kälte in Homussubstanzen übergeführt werden.

Pinner.

Ueber Bleiglyceride und die quantitative Bestimmung des Glycerins von Th. Morawski (*Journ. pr. Chm.* (2) 22, 401—418). Die Untersuchung über den Glycerinkitt (*Dingl. Journ.* 235, 213) hatte zur Kenntniss eines krystallisirbaren Bleiglycerids, $C_3 H_6 Pb O_3$, geführt. Die Existenz dieser Verbindung wird namentlich dadurch bewiesen, dass Glycerin und Bleioxyd, zu gleich viel Molekülen auf $130-140^\circ$ erhitzt, so viel an Gewicht verlieren wie der Wasserabgabe nach folgender Gleichung entspricht:



In Nadeln krystallisirt kann dasselbe erhalten werden, wenn man 22 g Bleizucker in 250 g Wasser löst, 20 g Glycerin und 15 g Kalihydrat zu der heissen Flüssigkeit setzt, sogleich filtrirt und das Filtrat 2 Tage stehen lässt.

Eine zweite Verbindung von Glycerin mit Bleioxyd, Sesquiplumboglycerid, $(C_3 H_6 O_3)_2 Pb_3$, entsteht, wenn man heissen Bleiessig mit Glycerin und hierauf mit einer Lösung von Bleioxydkali versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht; ferner wenn die klare Lösung von 45 g Bleizucker und 25 g Bleioxyd in 300 g Wasser mit 20 g Glycerin und einer alkoholischen Lösung von 15 g Aetzkali versetzt wird. Die Verbindung lässt sich wie das Monoglycerid durch Kochen mit Wasser in Bleioxyd und Glycerin spalten. — Mischt man die heisse Lösung von 45 g Bleizucker, 15 g Bleioxyd und 15 g Glycerin in 300 g Wasser mit 15 g in Alkohol gelöstem Kalihydrat, filtrirt vom entstandenen Niederschlag ab und dampft unter Entfernung der sich bildenden krystallinischen Krusten ein, so scheidet sich schliesslich zäh amorphes, in der Kälte harzartig starres, in Wasser und Alkohol unlösliches Pentaplumbotetraglycerid, $C_{12} H_{24} O_{13} Pb_5$, aus. — Werden 25 g Bleinitrat (1 Mol.) 250 g Wasser und 30 g Glycerin (4 Mol.) erhitzt und mit 2.57 g Ammoniak (2 Mol.) vermischt, so scheidet sich beim Erkalten Plumbonitratoglycerid, $C_3 H_5 O_3 \cdot Pb \cdot PbNO_3$, in Krusten aus. Dieselbe Verbindung entsteht beim Kochen einer mit Glycerin (20 g) versetzten Bleinitratlösung (10 g : 200) mit Bleioxyd (15 g). Durch kochendes Wasser wird unter Abscheidung

weniger Flocken das Plumbonitratglycerid gelöst, indem sich Pentaplumbotrinitrat, $Pb_5N_3H_5O_{15}$, bildet, welches sich beim Erkalten als prismatische Krystalle abscheidet. (Quantitative Bestimmung des Glycerins siehe unter Analytische Chemie.) Mylius.

Ueber die **Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf die Nitrile** von P. Spica (*Gazz. chim.* X, 515—516). Aus einer über obigen Gegenstand im Gange befindlichen Arbeit wird vorläufig mitgetheilt, dass die Reduktion von Benzotrinitril durch Zink und Salzsäure kein so einfacher Process ist, wie man bisher angenommen hat, dass dabei vielmehr unter Ammoniakabspaltung Mono-, Di- und Tribenzylamin entstehen. Mylius.

Ueber die beiden isomeren **Metasantonine** von S. Cannizzaro und G. Carnelutti (*Gazz. chim.* X, 461—465). Bisher konnten die beiden Metasantonine (siehe *diese Berichte* XI, 2031) nur in kleiner Menge aus Santonsäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor erhalten werden. Jetzt ist es gelungen dieselben in beliebiger Menge aus dem Parasantonid (s. *diese Berichte* XI, 2031) zu gewinnen. Zu diesem Zwecke werden 10 g Parasantonid, 70 g Jodwasserstoffsäure von 127° Siedepunkt und 10 g rother Phosphor 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht, durch Wasserdampf von einem öligen flüchtigen Nebenprodukt befreit, auf $\frac{1}{3}$ eingedampft, mit Wasser verdünnt, mit Natriumcarbonat gesättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Durch langsames Verdunsten des Aetherauszuges werden die Krystalle der beiden Metasantonine erhalten, welche wie früher durch Auslesen von einander getrennt werden müssen. Die Schmelzpunkte sind wie früher bei 136 und 160.5° gefunden worden. Beide liefern ausser den Monobromderivaten Bibromderivate, $C_{13}H_{16}Br_2O_3$, von welchen das, dem Metasantonin von 160.5° Schmelzpunkt entsprechende bei 184° , dasjenige des Metasantonins von 136° Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 186° schmilzt. Mylius.

Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Santonsäure von S. Cannizzaro und G. Carnelutti (*Gazz. chim.* X, 459—460). Santonsäure in Chloroformlösung mit Phosphorpentachlorid am Rückflusskühler erwärmt giebt einen nach dem Abdestilliren des Chloroforms zurückbleibenden Syrup, aus welchem sich beim Durchleiten von feuchter Luft krystallinische Krusten ausscheiden. Dieselben lösen sich in Chloroform. Aus dieser Lösung wird der Körper durch Aether in Gestalt feiner Nadeln vom Schmelzpunkt 198° und der Zusammensetzung $PO(C_{15}H_{18}O_3Cl)_3$ wieder abgeschieden. Durch Erwärmen mit Wasser auf 120° zerfällt er in Santonsäure, Phosphorsäure und Salzsäure. Mylius.

Untersuchungen über das Atropin von L. Pesci (*Gazz. chim.* X, 425—430). Aus Belladonnablättern dargestelltes Atropin besass die analytischen Reactionen, welche an demselben bekannt sind, doch

wurde anderen Angaben entgegen das Sulfat durch Tannin und Pikrinsäure gefällt. Während Selmi fand, dass Atropin beim Kochen mit verdünnter Weinsäure zersetzt wird, konnte im vorliegenden Falle das Atropin nach dem Erhitzen mit concentrirter Weinsäurelösung auf 100—104° wieder gewonnen und an seinen Eigenschaften wie an seiner elementaren Zusammensetzung erkannt werden. — Hinsichtlich der durch die Einwirkung rauchender Salpetersäure bei 50° entstehenden, schon von Berzelius beobachteten, nicht giftigen, in Sonderheit nicht mydriatischen Base konnte Neues von Wichtigkeit nicht entdeckt werden.

Mylius.

Ueber das ätherische Oel des Hanf von L. Valente (*Gazz. chim. X*, 479—481). Durch Destillation des gemeinen Hanf mit Wasserdampf wurde ein ätherisches Oel vom Siedepunkt 256—258°, 0.9289 spec. Gewicht bei 0° und der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}$ erhalten.

Mylius.

Ueber die angebliche Synthese der Glucose von Prof. S. Zinno von L. Valente (*Gazz. chim. X*, 540—543). Die Behauptung, dass durch Kaliumpermanganat aus Glycerin Glucose (109 pCt.) gebildet werde, von S. Zinno in einer in Deutschland unbekannt gebliebenen Abhandlung aufgestellt, wird als Irrthum nachgewiesen. (Vergl. auch Liebermann, *diese Berichte X*, 2095.)

Mylius.

Physiologische Chemie.

Fortgesetzte Untersuchungen über die Bildungsstätten der Aetherschwefelsäuren im Organismus von W. Kochs (*Pflügers Arch.* 25, 161). Frühere Versuche des Verfassers¹⁾ hatten ergeben, dass Aetherschwefelsäuren der Phenole und der Dioxybenzole gebildet werden können, wenn diese Phenole und entsprechende Mengen von schwefelsaurem Natrium mit unmittelbar nach dem Tode zerkleinerten Organen von Hunden und Kälbern zusammengebracht werden, während die Synthese der Hippursäure aus Benzoësäure und Glycocoll nur mittels des zerkleinerten Nierengewebes gelang. Auch die unmittelbar nach dem Tode zerkleinerte Muskelsubstanz bewirkt bei der Digestion von Blut, dem kleine Mengen von Phenol und von Natriumsulfat zugesetzt waren die Bildung von Phenolschwefelsäure. Unter den gleichen Umständen erfolgte auch die Bildung der Brenzcatechinschwefelsäure, wenn Brenzcatechin mit dem Muskelbrei digerirt wurde. Wurden zu den zerkleinerten Organen zu grosse Quantitäten der Phenole

¹⁾ Diese Berichte XII, 2167.

zugesetzt, so unterblieb die Bildung der Aetherschwefelsäure ganz. Als 150g Leber und 200ccm Blut mit 0.1g Phenol und 0.1g schwefelsaurem Natrium, in 50 ccm Wasser gelöst, in stündlichen Zusätzen von 10 ccm 6 Stunden bei Luftzutritt und einer Temperatur von 16—20° digerirt wurden, hatte sich eine Quantität Phenolschwefelsäure gebildet, welche bei der Zersetzung 0.012 g schwefelsauren Baryt lieferte. Bei einem sonst ganz gleichen Versuche, bei welchem auf einmal 1 g Phenol dem Leberbrei zugesetzt wurde, entsand keine Spur der Aetherschwefelsäure. Frisch zerkleinerte Thymusdrüse vom Kalb scheint dagegen nicht die Fähigkeit zu besitzen, aus Phenol und schwefelsaurem Natrium Phenolschwefelsäure zu bilden. Baumann.

Der lebendige Organbrei und die Topographie des physiologischen Chemismus, eine Vertheidigung gegen Dr. Justus Andeer in Würzburg von E. Pflüger (*Pflügers Arch.* 23, 172). Verfasser entwickelt die Beweise, welche sich aus seinen und W. Kochs Versuchen für den Ort der physiologischen Synthese ergeben und berichtigt einige irrthümliche Angaben, welche Andeer¹⁾ über die Versuche von W. Kochs gemacht hat. Baumann.

Ueber die Respiration in der Inanition von Dittmar Finkler (*Pflügers Arch.* 23, 175). Die Körpertemperatur hungernder Meer-schweinchen schwankt während 4 mal 24 stündiger Hungerzeit nur um wenige Zehntelgrade, Differenzen, welche auch bei wohl ernährten Thieren zu verschiedener Zeit beobachtet werden. Die Abnahme des Körpergewichts betrug im Mittel in den ersten 8 Hungerstunden 0.54 Procent für eine Stunde und sank allmählich auf 0.25 Procent in einer Stunde, am 4. Hungertage. Die Bestimmung des Gaswechsels wurde an dem kleinen Pflüger'schen Respiroapparate gemacht. Der Sauerstoffverbrauch erfährt während der Hungerzeit nur eine geringe Abnahme, die dem Körpergewichtsverlust nicht vollständig proportional ist. Die Kohlensäureabgabe verhält sich bei hungernden Thieren anders als der Sauerstoffverbrauch. Mit dem Fortschreiten der Hungerzeit und der Körpergewichtsabnahme sinkt die Kohlensäureabgabe weit schneller als es dem geringen Abfall des Sauerstoffverbrauchs entspricht; es wird somit in Uebereinstimmung mit den Befunden von Regnault und Reiset, der respiratorische Quotient (Kohlensäureabgabe: Sauerstoffverbrauch) während des Hungers kleiner. Da die hungernden Thiere einen fast gleichen Sauerstoffverbrauch besitzen, als Thiere bei guter Ernährung, so folgt hieraus, dass die Energie der Oxydation durch die Inanition kaum verändert wird. Dem entsprechend zeigt die Körpertemperatur hungernder Thiere die gleiche Höhe, welche der Erhaltung der normalen Oxydationsgrösse entspricht. Baumann.

¹⁾ Einleitende Studien über das Resorcin, Würzburg.

Ueber die postmortale Zuckerbildung in der Leber von R. Boehm und F. A. Hoffmann (*Pflügers Arch.* 23, 205). Seegen und Kretschmar¹⁾ haben aus einer Reihe von Versuchen geschlossen, dass der Leberzucker nicht, wie man seit Bernard und Hensen meint, ausschliesslich aus Glykogen entstehe, sondern dass er unzweifelhaft auch aus anderem Material gebildet werde. Die Kritik dieser Versuche, bei welchen der Zuckergehalt von Leberdecocten vor und nach dem 24stündigen Erhitzen mit Salzsäure durch Titrirung festgestellt worden war, richtet sich in erster Linie gegen diese von Seegen und Kretschmar befolgte Untersuchungsmethode und betont, dass die Titrirung des Zuckers mit Fehling'scher Lösung in braunen und Eiweiss, bezw. Pepton enthaltenden Lösungen an sich ungenau ist und durch die unbekanntenen Produkte der 24stündigen Einwirkung von Salzsäure auf Eiweisskörper noch weiter complicirt werden kann.

Die Versuche der Verfasser, bei welchen Glykogen und eventuel Dextrin nicht indirekt, sondern direkt im Leberdecoct quantitativ bestimmt wurde, ergaben, dass die Bildung des Zuckers, beim Liegen der Leber nach dem Tode, vollständig aus dem gleichzeitig verschwundenen Glykogen erklärt werden kann. Unter 6 Bestimmungen wurde einmal das Auftreten nicht unerheblicher Mengen von Achroodextrin in einer Leber, welche 24 Stunden gelegen hatte, beobachtet. Auch der Angabe von Seegen und Kretschmar, dass der Glykogengehalt der Leber im Allgemeinen erst 48 Stunden nach dem Tode eine wesentliche Abnahme erfahre, stehen die Beobachtungen der Verfasser direkt gegenüber.

Baumann.

Ueber das Verhalten des Glykogens und der Milchsäure im Muskelfleisch mit besonderer Berücksichtigung der Todtenstarre von Rudolf Boehm (*Pflügers Arch.* 23, 44). O. Nasse, welcher das Glykogen als einen normalen Bestandtheil der quergestreiften Muskeln erkannt hat, vertritt die gegenwärtig herrschende Ansicht, dass der wechselnde Glykogengehalt verschiedener Muskeln theils auf den verschiedenen funktionellen Leistungen der einzelnen Muskelgruppen, theils auf Ernährungsverhältnissen beruht, dass nach dem Tode bei dem Prozesse der Todtenstarre eine theilweise oder vollständige Umwandlung des Glykogens in Zucker resp. Milchsäure erfolge. Bezüglich der letztgenannten Punkte haben die Untersuchungen des Verfassers zu wesentlich anderen Resultaten geführt. Die irrthümliche Auffassung von der Rolle, welche das Glykogen bei der Todtenstarre und im Muskel überhaupt spielt, ist durch die bisher übliche Methode der Glykogenbestimmung entstanden, bei welcher ca. 20 Procent von der Gesamtmenge des Glykogens in den durch kochendes Wasser extrahirten Geweben zurückbleiben. Dieser Fehler

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2090.

wird annähernd vermieden, wenn man die 3 mal mit siedendem Wasser ausgezogenen Muskeln noch weitere 12 Stungen lang in einem verschlossenen mit Sicherheitsventil versehenen Kessel mit einer genügenden Menge Wasser kocht. Die vereinigten Auszüge werden eingedampft und in bekannter Weise verarbeitet. — Der mittlere Glykogengehalt der Muskeln (0 bis 1 Procent der feuchten Muskulatur) ist kaum weniger schwankend als der der Leber. Die grössten Mengen werden stets bei den in der Verdauung begriffenen Thieren (Katzen) 2—3 Stunden nach einer reichlichen Fleischfütterung erhalten. Wie in der Leber, findet auch in den Muskeln während der Verdauung eine vorübergehende Aufspeicherung grosser Glykogenmengen statt, so dass der Gesamtvorrath der Muskelkohlehydrate annähernd dem der Leberkohlehydrate gleichkommt. — Entgegen den Angaben von Takais¹⁾ und Nasse ergaben mehrere Versuchsreihen, dass die nach dem Tode eintretende Starre allein keine Abnahme des Muskelglykogens zur Folge hat. Eine Abnahme des Glykogens trat nur dann ein, wenn die Prozesse der Starre und der Fäulniss zusammenwirkten, aber auch in diesen Fällen verschwand das Glykogen nie vollständig. Beispielsweise sank der Glykogengehalt in den Muskeln eines Thieres, das ausgeweidet und ausgebalgt 24 Stunden im warmen Zimmer liegen blieb von 0.9 auf 0.68 Procent, in einem 2. Falle von 0.27 auf 0.17 Procent, während eine Abnahme des Glykogens nach 18—24 Stunden nicht nachweisbar war, wenn das Thier nach dem Tode in einem kalten Raume aufbewahrt wurde. — Der Gehalt der Muskeln an Milchsäure kann bei Eintritt der Starre auf mehr als das Doppelte steigen, während der Glykogengehalt unverändert bleibt; es ist einleuchtend, dass in diesen Fällen die Milchsäure des starren Muskels nicht aus dem Glykogen entstanden sein kann.

Baumann.

Notizen über Schlangenblut von E. Tiegel in Tokio (*Pflügers Arch.* 23, 278). Das Hohlvenenblut von *Elaphis*- und *Tropidonotus*-Arten gerinnt in längstens einer Viertelstunde, während beim Aortenblut derselben Thiere die Gerinnung niemals vor $3\frac{1}{2}$ Stunden, häufig auch nach 24 Stunden noch nicht eintritt. Wie beim Pferdeblut, so setzen sich auch beim Aortenblute der Schlangen die rothen Blutkörperchen bald zu Boden. Das Plasma des Schlangenblutes unterscheidet sich von dem anderer Thiere besonders dadurch, dass es im Hungerzustande der Schlange kein Serumalbumin, sondern nur Paraglobulin enthält, dagegen war Albumin stets im Plasma des Blutes, das von Schlangen während oder kurz nach der Verdauung entnommen wurde, nachweisbar. Mischt man Aortenblut mit dem gleichen Volum Wasser oder Kochsalzlösungen von 10, 5, 2 oder $\frac{1}{3}$ Procent, so gerinnt nach ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde die ganze Masse fadenziehend. Concentrirte Kochsalzlösung

1) Diese Berichte XII, 699.

verhindert die Gerinnung, ebenso schwefelsaures Natron von der concentrirten bis zur zweiprocentigen Lösung.

Baumann.

Untersuchungen zur physikalischen Chemie des Blutes von G. Hüfner (*Journ. pr. Chemie* N. F. 22, 363). Frühere Versuche Hüfners hatten ergeben, dass 1 g Blutfarbstoff im Mittel 1.16 ccm Sauerstoff, reducirt auf 0° und 1 m Druck locker chemisch zu binden vermag, dabei war vorausgesetzt dass die Sauerstoffmenge, welche von einer Blutlösung nicht gebunden, sondern nur gelöst wird, ebenso gross sei als diejenige, welche unter sonst gleichen Bedingungen von einem gleichen Volum wenig verdünnten Blutserums gelöst wird. Erneute absorptiometrische Versuche über die Verbindungen von Kohlenoxyd und Sauerstoff mit Hämoglobin, bei welcher Fehler mit möglichster Sorgfalt ausgeschlossen wurden, ergaben, dass 1 g Blutfarbstoff 1.20 ccm Kohlenoxyd resp. 1.202 ccm Sauerstoff von 0° und 1 m Druck zu binden vermag. — Nimmt man an, dass wenn Sauerstoff mit Hämoglobin sich zu Oxyhämoglobin vereinigt, von jedem der beiden Stoffe je 1 Molekül mit dem anderen zusammentritt, so würde sich aus dem angeführten Werthe für das Molekulargewicht des Hämoglobins die Zahl 14133 und für das Oxyhämoglobin die Zahl 14165 berechnen. Aus den bei der Analyse des Hämoglobins gefundenen Werthen hatte Preyer das Molekulargewicht desselben zu 13332 abgeleitet. — Bezüglich der Untersuchungsmethoden und der dabei gebrauchten Apparate, von welchen Zeichnungen beigelegt sind, muss auf das Original verwiesen werden.

Baumann.

Ueber die Entdeckung des Hämoglobins in dem wasserführenden System eines Echinoderma, der Ophiactis virens, von A. Foettinger (*Bull. Acad. Belg.* [2] 49, 402—404). In der Flüssigkeit des wasserführenden Apparats der Ophiactis virens findet sich Hämoglobin, theils in wirklichen kernhaltigen Zellen, theils in kleinen kernlosen Protoplasmafragmenten.

Mylius.

Zur Kenntniss des Zersetzungsprocesses im faulenden Hühnerei, von C. O. Cech (*Journ. pr. Chemie* N. F. 22, 338). Je nach der mehr oder weniger fortgeschrittenen Zersetzung und der Art und Weise der Entwicklung der Fäulniss im Ei werden 7 Zustände des Eies bei der Fäulniss unterschieden. Durch Aether wird den faulen Eiern ein dunkelrothes Oel entzogen, aus welchem nach einigen Wochen feste Fettsäuren auszukrystallisiren beginnen. Die Menge desselben beträgt ca. 10.5 pCt. vom Gewichte der Eier, nicht merklich weniger als der Fettgehalt der frischen Eier.

Baumann.

Beiträge zur Physiologie und Pathologie der Harnstoffausscheidung von Hermann Oppenheim (*Separatabdruck aus Pflügers Archiv f. d. ges. Physiol.* XXIII). Die Menge des aus dem Körper ausgeschiedenen Harnstoffs wird beim gesunden Menschen — unter

sonst gleichen Bedingungen — vermehrt durch reichliche Wasserzufuhr (von 34.6 g pro die auf 39.96 g) durch grössere Gaben von Chinin (von 34.6 auf 38.59) durch Muskelarbeit, welche zu Dyspnoe führt (von 34.6 auf 39.71). Sie wird herabgesetzt durch Einführung von Kaffee (von 34.6 auf 31.97) und bleibt unverändert bei Muskelarbeit ohne Dyspnoe.

Preusse.

Ueber die Bildung des Harnstoffs im thierischen Organismus von E. Drechsel (*Journ. pr. Chemie* [2] 22, 476 — 488). Von der Annahme ausgehend, dass der Harnstoff im thierischen Körper sich dadurch bilde, dass die Eiweisskörper vollständig zu Kohlensäure und Ammoniak verbrannt werden, diese beiden sich zu carbaminsaurem Ammoniak vereinigen und endlich Entwässerung des letztern stattfindet, hat der Verfasser versucht, durch Wasserabspaltung aus carbaminsaurem Ammoniak in wässriger Lösung Harnstoff darzustellen, um dadurch ein Analogon zu schaffen, welches die obige Annahme rechtfertigt. Da die gewöhnlichen Methoden der Wasserentziehung nicht anwendbar waren, so wurden dieselben durch rasch miteinander wechselnde Oxydation (Abspaltung von Wasserstoff) und Reduktion (Abspaltung von Sauerstoff) ersetzt, indem eine Lösung von carbaminsaurem Ammoniak dem Einfluss eines elektrischen Stromes ausgesetzt wurde, dessen Richtung ein selbstthätiger Commutator in raschem Wechsel erhielt. Das Resultat war bei Anwendung von Graphitelektroden und Platinelektroden (letztere werden angegriffen), bei kalter und erwärmter Lösung das gleiche: Es bildeten sich hinreichende Mengen von Harnstoff, dass derselbe an allen ihm zukommenden Eigenschaften erkannt werden konnte. Da es nun bekannt ist, dass im Innern des thierischen Organismus sowohl Oxydationen als Reduktionen stattfinden, da ferner die Bildung des carbaminsauren Ammoniaks aus Kohlensäure und Ammoniak bekannt ist, so darf vorstehende Harnstoffsynthese als ein Analogon der Harnstoffbildung im Körper gelten.

Mylius.

Chemische Untersuchung einer chylösen Ascitesflüssigkeit von Julius Stern (*Virchow's Archiv* 81, 384). Die quantitative Bestimmung ergab:

Wasser	89.88	pCt.
Trockenrückstand	10.12	-
Eiweiss	5.634	-
Fett	3.300	-
Zucker	0.032	-
Asche	0.310	-
Lecithin	0.0217	-

Preusse.

Untersuchungen über das Schicksal des Morphins im lebenden Organismus von E. Landsberg (*Pflüger's Archiv* 23, 413—423).

Ueber die Möglichkeit des Nachweises von Morphin in Vergiftungsfällen sind die Meinungen getheilt. Nachdem Verfasser sich überzeugt hat, dass Morphin dem Harn beigemischt, in Substanz wieder gewonnen werden kann, schreitet er zu Vergiftungen von Thieren. Das Morphin wurde zum Theil in den Magen, zum Theil unter die Haut gespritzt. Der Harn dieser Thiere wurde nach Ansäuern mit Essigsäure und Eindampfen mit starkem Alkohol ausgezogen, der Alkohol verjagt, der Rückstand in Wasser gelöst und wieder angesäuert. Diese Lösung wurde mit heissem Amylalkohol zur Entfernung von Farbstoffen etc. ausgeschüttelt, mit einer Portion Amylalkohol versetzt und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Der Amylalkohol wurde von der wässrigen Lösung getrennt, verdunstet, und nun der Rückstand auf Morphin geprüft. Dies geschah mit dem Froede'schen Reagens (concentrirte Schwefelsäure, welche in jedem Kubikcentimeter 0.001—0.005 molybdänsaures Natron enthielt) mit der Husemann'schen Probe (Behandlung des Rückstandes mit concentrirter Schwefelsäure 15—18 Stunden lang und Versetzen mit Salpetersäure) nebenher mit Jodsäure, welche durch Morphin reducirt wird, und mit Eisenchlorid. Die Organe, das Blut und der Koth wurden in analoger Weise geprüft. Der Nachweis des Morphiums im Harn, in den Organen und im Blut gelang nur nach Darreichung sehr grosser Dosen, in dem Koth, wenn nicht die gesammte eingegebene Menge resorbirt war. Vergl. *diese Berichte* XIII, 2095. C. Preusse.

Untersuchungen über die Ausscheidung des Kaliumferrocyanürs von L. Bruneau (*Mon. scient.* 1880, 1323). Erst 10 bis 12 Stunden nach dem Genuss von 10 g Kaliumferrocyanür in Dosen von 4—5 g wurde das Salz im Urin nachgewiesen, in welchen überhaupt nur 0.2 g, also $\frac{1}{50}$ der Gesamtmenge übergegangen war. In dem durch Pilocarpineinspritzung hervorgerufenen Schweiß und Speichel war es nicht nachzuweisen. Dagegen fand es sich in beträchtlicher Menge in den Fäces. Mylius.

Ueber die Anwesenheit der Phosphorsäure im Kuhharn von L. Chevron (*Bull. Acad. Belg.* (2) 50, 98—106). Während der Regel nach die Phosphorsäure im Harn der Herbivoren fehlt, kommt sie ausnahmsweise bei phosphorsäurehaltiger Kost vor. Aus einem solchen phosphorsäurehaltigen Rinderharn setzte sich bald nach der Entleerung ein schwer lösliches Salz in zarten kleinen Krystallen ab, welches der Formel $6(\text{MgKPO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}) \cdot 5(\text{MgHPO}_4 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$ entsprechend zusammengesetzt war. Mylius.

Ueber desinficirende Wirkungen der Chlorphenole von C. O. Cech (*Journ. pr. Chem.* N. F. 22, 363). Die desinficirenden

und heilkräftigen Eigenschaften des Phenols sollen durch jene der chlorirten Phenole in gewisser Richtung übertroffen werden; Versuche hierüber werden in Aussicht gestellt.

Baumann.

Analytische Chemie.

Ueber die Bestimmung von Chrom in Eisen und Stahl, von J. Oliver Arnold (*Chem. News* 42, 285—286). Statt der gewöhnlichen auf Lösung des Eisens in Schwefelsäure, Ueberführung des gelösten Chroms durch Permanganat in Chromsäure und Titration dieser mit Eisensulfat beruhenden Methode wird vorgeschlagen, folgendermassen zu verfahren: 1—5 g des zu untersuchenden Stahls werden in Salzsäure gelöst, zur Trockne verdampft, der Rückstand zerrieben und mit einem Gemenge aus gleichen Theilen Salpeter und Soda geschmolzen. Die Schmelze wird in heissem Wasser vertheilt, durch 3 oder 4 Tropfen (nicht mehr) Alkohol das gebildete Manganat zersetzt, nach dem Absetzen filtrirt und aus dem Filtrat nach Ansäuern mit Salzsäure die Kohlensäure und Salpetrigsäure verjagt. Aus der jetzt grünen Lösung wird durch Ammoniak das Chromoxyd mit der Kieselsäure gefällt, abfiltrirt, gewaschen, wieder in Salzsäure gelöst, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salzsäure und Wasser aufgenommen, die ausgeschiedene Kieselsäure abfiltrirt und aus dem Filtrat das Chromoxyd gefällt.

Mylius.

Chemisch-analytische Vergleichung kranker und gesunder Citronen, von L. Ricciardi (*Gazz. chim.* X, 443—459). Die an Details hinsichtlich der Zusammensetzung der einzelnen Theile des Citronenbaumes im gesunden und im gummikranken Zustande sehr reiche Abhandlung hat ein wesentlich italienisch landwirthschaftliches Interesse und lässt sich im Auszug nicht wiedergeben.

Mylius.

Ueber die Nachweisung und quantitative Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs, von J. Macagno (*Gazz. chim.* X, 485—489). Der Verfasser bedient sich zur Nachweisung des Schwefelkohlenstoffs der Xanthogenatbildung und Feststellung der letzteren durch die Kupfersulfatreaktion, wie dies auch von anderer Seite mehrfach geschehen ist. (Vergl. z. B. diese Berichte XIII, 1732). — Den durch Kupfersulfat in neutralisirter Xanthogenatlösung entstandenen gelben Niederschlag hat er untersucht, indem er die darin enthaltene auf eine gewogene Menge Schwefelkohlenstoff gefällte Kupferoxydmenge bestimmte, und gefunden, dass auf 2 Aequivalente Schwefelkohlenstoff 1 Aequivalent Kupfer gefällt wird. Auf diese Thatsache gründete er eine titrimetrische Methode der Schwefelkohlenstoffbestimmung, welche den Beleganalysen

zufolge vorzügliche Resultate liefert. Von einer $\frac{1}{10}$ normalen Kupfersulfatlösung (12.47 g auf 1 L) wird nämlich zu der mit Essigsäure neutralisirten Xanthogenatlösung so lange zugefügt, bis ein Tüpfelversuch mit gelbem Blutlaugensalz einen bemerkbaren Ueberschuss an Kupfersalz erkennen lässt. 1 ccm der Kupferlösung entspricht 0.0076 g Schwefelkohlenstoff.

Mylius.

Ueber die quantitative Bestimmung des Glycerins, von Th. Morawski (*Journ. pr. Chem.* (2) 22, 416). 12 in den Resultaten gut übereinstimmende Versuche haben ergeben, dass Glycerin mit einem Ueberschuss von Bleioxyd auf 120—150° erhitzt, nur die Verbindung $C_3H_6O_3Pb$ liefert. An der Hand dieser Thatsache lässt sich der Procentgehalt einer im übrigen reinen Mischung von Wasser und Glycerin ermitteln, wenn man 50—60 g bei 130—150° getrocknetes Bleioxyd im Tiegel abwägt, 2—3 g des zu untersuchenden Glycerins hinzuwägt, zunächst 6 Stunden im Exsiccator, hierauf 1 Stunde bei 100° stehen lässt und endlich 2 Stunden bei 120—130° erhält. Die Gewichts-differenz zwischen der Schale mit Bleioxyd und der Schale mit dem bei 120° getrockneten Gemenge, mit 1.3429 multiplicirt, entspricht dann dem vorhandenen Glycerin.

Mylius.

Untersuchung des Alkohols auf Fuselöl, von A. Jorissen (*Bull. Acad. Belg.* (2) 50, 108—110). Um im Alkohol Fuselöl nachzuweisen, sollen zu 10 ccm desselben 10 Tropfen farbloses Anilin und 4—5 Tropfen mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnte Salzsäure gesetzt werden. Nach dem Schütteln erscheint dann, wenn der Alkohol fuselhaltig ist, das Gemisch schön roth gefärbt. Auf diese Weise ist die Anwesenheit von 2 Tropfen Amylalkohol in 100 ccm Alkohol noch zu entdecken.

Mylius.

Untersuchung des Weines und des Essigs auf freie Schwefelsäure, von Ad. Casali (*Gazz. chim.* X, 475—478). Um die Fehler, an welchen die bekannten Methoden zur Aufsuchung freier Schwefelsäure im Wein mehr oder weniger leiden, zu vermeiden, soll man folgendermassen verfahren: Man verwandle Porcellan in ein unfühlbare Pulver, koche es mit Salzsäure aus und nachdem es wieder vollkommen ausgewaschen ist, trockne und glühe man dasselbe. Mit 80 Theilen von diesem Pulver knete man 10 Theile des zu untersuchenden Weines oder Essigs zusammen, arbeite die so erhaltene plastische Masse mit so viel Aether durch, dass derselbe abfiltrirt werden kann und wasche sie abermals mit Aether aus, um sie zuletzt durch Drücken von demselben möglichst zu befreien. Zu dieser Extraction sind 80 ccm Aether ausreichend. In Folge dieser Operationen wird das Wasser, der Farbstoff und die meisten Extractbestandtheile grösstentheils vom Porcellan absorbirt, die Sulfate bleiben als in Aether unlöslich ebenfalls darin zurück, während die Schwefelsäure vom Aether aufgenommen wird und diesem durch Schütteln mit Wasser und Ab-

dunsten entzogen werden kann. In der nach dem Abdunsten des Aethers zurückbleibenden wässrigen Flüssigkeit ist sie leicht nachweisbar und bestimmbar. Auf die angegebene Art sind nach 0.001—0.002 g freie Schwefelsäure in 10 ccm Wein zu entdecken. Mylius.

Chemische Toxicologie des Phosphors von Fr. Selmi (*Gazz. chim.* X, 437—442). Der Verfasser giebt aus seinen Erfahrungen abgeleitete nützliche Winke hinsichtlich der Aufsuchung des Phosphors für forensische Zwecke, theilt in kurzem Auszug die sich aus seinen anderweitigen Veröffentlichungen über Phosphorismus ergebenden Folgerungen mit (*siehe diese Berichte* XIII, 2094) und erwähnt über kürzlich von ihm in einem lethal verlaufenen Fall von Phosphorvergiftung gemachte Beobachtungen folgendes: Das dem frischen Leichnam entnommene Gehirn enthielt niedere Säuren des Phosphors, deren Barytsalze durch Alkohol gefällt werden konnten. In der alkoholischen Flüssigkeit blieb ein flüchtiger phosphorhaltiger Körper gelöst, welcher nach dem Ansäuern beim Abdestilliren des Alkohols mit diesem übergang, sowie flüchtige phosphorhaltige Alkaloide, deren eins Coniingeruch besass und giftig wirkte. -- Aus der Leber konnten niedere Säuren des Phosphors nicht gewonnen werden, wohl aber waren die flüchtige nicht alkaloidische phosphorhaltige Substanz und flüchtige phosphorhaltige Basen nachzuweisen, von welchen eine Coniingeruch besass. Mylius.

Ueber die Untersuchung der Urine auf Zucker von L. Carnelutti u. L. Valente (*Gazz. chim.* X, 473—475). Durch Versuche konnte bestätigt werden, dass die bei Aufsuchung von Harnzucker öfters bemerkte Löslichkeit von Kupferoxydul in der gekochten Flüssigkeit durch das Kreatinin veranlasst wird, entsprechend der in Neubauer und Vogel ausgesprochenen Vermuthung. Man kann diese, für den Nachweis und die Bestimmung des Harnzuckers gleich lästige Erscheinung folgendermassen beseitigen: 100—200 ccm mit Beinschwarz entfärbter Harn werden zum Syrup verdampft und mit 1 ccm einer Lösung von 25 pCt. Zinkchlorid, 25 pCt. Salzsäure und 50 pCt. Wasser gemischt. Zu dem Syrup wird das doppelte Volum an Alkohol gegeben, nach einigen Stunden filtrirt, das Filter mit Alkohol gewaschen, der Alkohol verdampft und der Rückstand auf das ursprüngliche Harnvolum gebracht. Mit dieser Flüssigkeit kann die Fehling'sche Methode ausgeführt werden, ohne dass Kupferoxydul in Lösung bleibt. Zuckerverlust findet durch die genannten Operationen nicht statt. Mylius.

Ueber die Bestimmung der Eiweisskörper des Blutserums durch Circularpolarisation von L. Fredericq (*Bull. Acad. Belg.* (2) 50, 25—27). Wenn man zunächst durch den Polarisationsapparat die Summe der durch das Albumin und das Paraglobulin bewirkten Ablenkung bestimmt, hierauf das Paraglobulin durch Magnesiumsulfat

fällt und die durch das gelöst gebliebene Albumin stattfindende Ablenkung feststellt, so lässt sich mit Hilfe der beiden gefundenen Grössen der Gehalt des Serums an Albumin und Paraglobulin berechnen. Unter Zugrundelegung der specifischen Drehung 47.8° für Paraglobulin und 57.3° für Serumalbumin werden durch diese Untersuchungsmethode Zahlen erhalten, welche mit den auf gewichtsanalytischem Wege erhaltenen gut übereinstimmen.

Mylius.

Neue Methode der quantitativen Analyse der Chloride im Harn, nebst Beiträgen zur Chemie des Quecksilbers von Louis Habel und Joh. Fernholz (*Pflügers Arch.* 23, 85). Rautenberg¹⁾ hat zur genauen Bestimmung des Harnstoffs im Harn ein Verfahren empfohlen, welches einerseits die Complication, welche der Gehalt des Harns an Chloriden bei der Liebig'schen Harnstofftitrirung bedingt, vermeiden sollte, andererseits zugleich den Gehalt des Harns an Chloriden ergab. Diese Methode gründet sich auf die Liebig'sche Chlorbestimmung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, und lautet: „Es werden von der harnstoffhaltigen (von Phosphorsäure befreiten) Flüssigkeit 2 Proben à 15 ccm abgemessen. Die eine davon säuert man mit einem Tropfen Salpetersäure schwach an und fügt dann so lange von der Normalquecksilberlösung hinzu, bis sich eine bleibende Trübung einstellt. Die Anzahl der hierbei verbrauchten Kubikcentimeter Quecksilberlösung bildet die Correction für Kochsalz. Die zweite Probe dient zum Ausfällen des Harnstoffs“. Eine erste Reihe von Versuchen, bei welchen reine Lösungen von bekanntem Gehalte an Harnstoff + Chlornatrium mit salpetersaurem Quecksilberoxyd nach dem Rautenberg'schen Verfahren titrirte wurden, ergab viel zu grosse Werthe für Chlornatrium und zu niedrige für Harnstoff. Der Fehler ist dadurch bedingt, dass die in der Quecksilbernitratlösung enthaltene freie Salpetersäure den Harnstoffquecksilberniederschlag, sobald er zu entstehen beginnt, wieder löst. In einer zweiten Versuchsreihe wurden nach demselben Verfahren mit Harn, dessen Gehalt an Harnstoff und Chlornatrium bekannt war, Bestimmungen unter verschiedenen Verhältnissen ausgeführt, die gleichfalls sowohl für Harnstoff als auch für Chlornatrium falsche Werthe ergaben. Auf Grund eigener Versuche empfehlen die Verfasser zur Bestimmung der Chloride des Harns, die mit verdünnter Salpetersäure angesäuerte Flüssigkeit mit Silbernitrat in der Weise zu titriren, dass man, wenn keine deutliche Zunahme des Niederschlags in der Flüssigkeit mehr zu erkennen ist, in abfiltrirten Proben den Eintritt der Endreaktion ermittelt.

Baumann.

Kritische und experimentelle Beiträge zur Titration des Harnstoffs (eine Antwort an Dr. Max Gruber und Prof. Carl

¹⁾ Ann. Chem. 133, 55.

Voit in München) von E. Pflüger¹⁾. Verfasser zeigt, dass die von Liebig für die Titirung des Harnstoffs mit Quecksilbernitrat angegebenen Cautelen bisher in sehr verschiedener Weise beobachtet worden sind; nach der von Gruber und Voit ausgeübten Anwendung dieser Methode wird die Menge des Harnstoffs im Harn erheblich zu hoch gefunden.

Baumann.

Ueber die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure im Harn von E. Salkowsky (*Virchow's Archiv* 79, 551—554). Die Gesamtmenge der im Harn vorhandenen Schwefelsäure gelangt bekanntlich zum Theil in Form von Sulfaten, zum Theil in Form von ätherschwefelsauren Salzen zur Ausscheidung. Sollen beide gesondert quantitativ bestimmt werden, so fällt man nach Baumann's Angaben aus essigsaurer Lösung die Säure der Sulfate mit Baryumchlorid, und in dem Filtrat die Säure der Aetherschwefelsäuren nach Erwärmen mit Salzsäure. Die Summe beider giebt die gesammte Schwefelsäure des Harns. Um die manchmal zeitraubende Filtration des mit Essigsäure behandelten Harns zu umgehen, schlägt Salkowsky vor, die Menge der Schwefelsäure aus Sulfaten indirekt durch Rechnung zu bestimmen. Salkowsky stellt zuerst in einem gemessenen Volumen Harn nach Erhitzen mit Salzsäure das Quantum der gesammten Schwefelsäure fest, nimmt darauf eine zweite gemessene Portion Harn (50—100 ccm), versetzt dieselbe zur Fällung der Schwefelsäure aus Sulfaten mit dem gleichen oder vielfachen Volumen einer Mischung aus 2 Theilen einer gesättigten Lösung von Baryumhydrat und 1 Theil einer gesättigten Lösung von Baryumchlorid, filtrirt, und bestimmt in einer gemessenen Menge des Filtrats nach Erwärmen mit Salzsäure die darin enthaltene Schwefelsäure, welche von den Aetherschwefelsäuren herrührt. Die Differenz aus der Gesamtmenge der Schwefelsäure und aus der den Aethersäuren entstammenden Schwefelsäure ergiebt — auf gleiches Volum bezogen — die Menge der Säure, welche in Form von Sulfaten im Harn enthalten war.

C. Preusse.

Kürzere Mittheilungen physiologisch-chemischen Inhalts von Worm Müller und J. Hagen (*Pflüger's Arch.* 23, 220). 1) Vorsichtsmassregeln bei der Zuckertitirung mittelst Knapp'scher Lösung. Nach den Erfahrungen der Verfasser ist es nothwendig, die Knapp'sche Lösung zu verdünnen und die Zuckerlösung successive zuzusetzen. Spuren des ausgeschiedenen Quecksilbers lösen sich nach einigen Stunden in der Flüssigkeit, in welcher der Zucker bestimmt wurde, wieder auf; die Titirung soll daher nicht länger als eine Stunde dauern. — 2) Die Reduktion des Kupferoxydhydrats mittelst des Traubenzuckers in neutraler Mischung.

¹⁾ Vergl. „Ueber die quantitative Bestimmung des Harnstoffs“ von E. Pflüger (diese Berichte XIII, 780).

Bei 8--15stündigem Erhitzen von Zuckerlösungen mit Kupferhydroxyd in neutraler Flüssigkeit entstehen lösliche Kupferverbindungen, die unter Bildung von Säuren mehr oder weniger reducirt werden.

Baumann.

Ueber in Japan verwendete tanninhaltige Stoffe von J. Johikawa (*Chem. News* 42, 274). Der Tanningehalt wurde in den in der folgenden Tabelle zusammengestellten Substanzen nach der Methode von Löwenthal bestimmt. Man oxydirt den wässrigen Auszug vor und nach dem Ausfällen mit Leimlösung durch Kaliumpermanganat und berechnet aus der Differenz der in beiden Fällungen nöthigen Mengen des Oxydationsmittels den Tanningehalt.

Es wurde gefunden: in

1) Kibushi (Galläpfel)	Procentgehalt an Tannin
Chinesische	77.38
Awa (1 Jahr alt)	64.85
Minabe in Kii (2 Jahre alt)	58.82
Kii (1 Jahr alt)	60.9
Kii (8 Jahre alt)	65.26
Taugo	60.44
Luruga	65.3
Musashi	67.7
2) Yasha-bushi (Früchte von <i>Alnus firma</i>)	
Idru Yashi	27.53
Totomi	25.32
3) Shibuki (Rinde von <i>Myrica rubra</i>)	
Haibara in Totomi	11.66
Tosa	10.55
Loochoo	25.32
4) Zakuro (Rinde von <i>Punica granatum</i>)	
Kii	20.36
Binroji (Betelnuss)	18.03
5) Kashiwa Kawa (Rinde von <i>Quercus dentata</i>)	
Innere Rinde	7.4
Aeussere Rinde	2.64.

Will.

Eine neue Filterpumpe von Thom. Bayley (*Chem. News* 42, 286). Die neue Pumpe ist da anzuwenden, wo sowohl die für die Bunsen-Pumpe nothwendige Fallhöhe als der für die verschiedenen Wasserstrahlpumpen nothwendige Druck mangelt. Sie besteht in einem Gefäss, welches sich durch ein unten angebrachtes Bunsen'sches Ventil nach aussen öffnet. Ein oben seitwärts angebrachtes Rohr mit einwärts sich öffnendem Ventil ist zum Luftsaugen, ein in gleicher Höhe befindliches Rohr zum Einleiten von Dampf und ein von obenher in das Gefäss hineinragendes Rohr zum Einlassen von Wasser be-

stimmt. Die Pumpe arbeitet in der Weise, dass einlaufendes kaltes Wasser und eintretender Dampf abwechselnd einen luftverdünnten Raum und Ueberdruck erzeugen. Bei ersterem wird Luft eingesogen, bei letzterem das eingelaufene Wasser und die gesogene Luft weggeschafft. Während sie arbeitet, tritt der Dampf ununterbrochen ein, das sehr langsam fließende Wasser aber intermittirend, indem es eine kurze Zeit durch den Dampfdruck in der Zuleitungsröhre festgehalten und angehäuft wird, um dann plötzlich hinabzufallen und durch Abkühlung des Dampfes im Innern des Gefäßes ein Vacuum zu erzeugen.

Mylius.

563. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Charles Wigg in Liverpool. Fabrikation von Kalium- und Natriumsulfat. (E. P. 5105 v. 13. December 1879.) Bei der Darstellung von Sulfat wird überhitzter Dampf in den Ofen geleitet. Die entwickelte Salzsäure, frei von Luft, kann besonders rasch condensirt werden.

Henry Brunner in Widnes. Sodafabrikation. (Engl. P. 5228 v. 22. December 1879. Um Verunreinigungen, namentlich kiesel-saure Thonerde und Eisen aus den Laugen zu entfernen, setzt der Erfinder Natriumnitrat zu oder Oxyde oder Carbonate von Zink, Blei, Eisen, Mangan, welche die Sulfide in den Laugen oxydiren oder zersetzen sollen. Nach Abscheidung der Sulfide wird die Flüssigkeit der Wärme und erhöhtem Druck ausgesetzt. Dann wird die gereinigte Lösung wie gewöhnlich behandelt.

Georg Borsche in Leopoldshall. Neuerungen in der Verarbeitung des Kainits auf Kalimagnesia und Carnallit (D. P. 11028 v. 4. December 1879. Zusatz zu D. P. 10642 v. 4. November 1879.) Das Kaliummagnesiumsulfat braucht nicht, wie auf S. 2098 (Pat. 10642) erwähnt, durch Magnesiumsulfat gefällt zu werden, sondern dies kann durch Zusatz von Natriumsulfat geschehen. Die Verarbeitung der Laugen bleibt übrigens dieselbe, da sich in der Siedhitze Natriumsulfat und Chlormagnesium zu Magnesiumsulfat und Chlornatrium umsetzen.

Nach folgendem Verfahren kann man die Fällung der Kalimagnesia ganz vermeiden.

Zu der heiss gesättigten Kainitlösung setzt man Chlormagnesium-lauge. Der grösste Theil des Chlornatriums scheidet sich aus. Die abgezogene Flüssigkeit wird bis auf 36° B (1.33 Vol. Gew.) eingedampft. Es fällt dann Kaliummagnesiumsulfat aus, während früher,