

Referate.

Anorganische Chemie.

Die Farben von Metallsalzlösungen und gewisse Beziehungen, die sich daraus ableiten lassen von Th. Bayley (*Chem. societ.* 1880, 828.) Die Salze der Metalle Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel und Kupfer, welche den sogenannten normalen Oxyden derselben entsprechen, haben auffallende und charakteristische Farben. Nach Absorption und Transmission des Lichts lässt sich das Spectrum in drei Regionen theilen: die rothe des Kupfers, die grüne des Cobalts und die violette des Eisens. Löst man ein gewisses Gewicht dieser drei Metalle, z. B. je fünf Gramm in Salpeterschwefelsäure und füllt zum Liter auf, so bedarf man 20 ccm der Kupfer-, 7 der Eisen- und 6 der Cobaltlösung, um eine farblose Mischung zu bekommen. Die Zahlen 20, 7, 6 werden die Farbenäquivalente genannt; die auf das Äquivalent des Kupfers bezogenen Werthe 1, 2,85, 3,33 die Farbcoefficienten. Dieselbe lichtabsorbirende Wirkung haben bestimmte Mischungen der anderen Metallösungen z. B. Kupfer, Eisen und ein rothes Chrom- oder Mangansalz; Chromgrün und Chromroth; Chromgrün und Cobalt. Die opake Mischung von Eisen, Cobalt und Kupfer wird sich vielleicht benutzen lassen zur Analyse von Licht von verschiedenen Quellen. So erscheint eine Kupferflamme durch die Lösung gesehen, grünlich-gelb, ein rothglühender Platindraht, citronengelb. Mit wachsendem Farbcoefficienten wächst die Verwandtschaft der genannten Metalle zum Sauerstoff; zu den Atomgewichten stehen die Farbcoefficienten in keiner Beziehung. Die mittlere Wellenlänge des von den Metallösungen absorbirten Lichts ist eine Funktion des Atomgewichts, sie wächst für Eisen, Nickel, Cobalt und Kupfer mit dem Atomgewicht.

Schotten.

Ueber die Sulfide des Vanadiums von W. Kay (*Chem. societ.* 1880, 728.) Das Vanadiumtrisulfid, V_2S_3 , welches schon Berzelius dargestellt hat (*Pogg. Ann.* 22, 1), bildet sich, wenn das Trioxyd, das Pentoxyd oder irgend ein Chlorid des Vanadiums in einem Strom von Schwefelwasserstoff zur Rothgluth erhitzt wird. Am leichtesten erhält man es aber durch Erhitzen des Pentoxyds in einem Strom von Schwefelkohlenstoff, den man herstellt, indem man trockne Kohlensäure langsam durch warmen Schwefelkohlenstoff streichen lässt. Das aus dem Di- und Trichlorid dargestellte Vanadiumtrisulfid erscheint

in graphitglänzenden, schwarzen Schuppen vom spec. Gewicht 3.7, das aus den Oxyden dargestellte, als ein grauschwarzes, amorphes Pulver vom spec. Gewicht 4. Das Trisulfid wird selbst von concentrirter Salzsäure in der Wärme nur langsam angegriffen; heisse concentrirte Salpeter- und Schwefelsäure wirken energischer. Natronlauge und Ammoniak lösen es langsam auf; gelbes Schwefelammon löst es mit weinrother, farbloses mit purpurrother, Kaliumhydrosulfid mit violettrother Farbe. Beim Erhitzen an der Luft oder im Sauerstoff geht es in Pentoxyd über. Mehrere Tage in einem Strom von reinem, trockenem Wasserstoff zur Rothgluth erhitzt, verwandelt es sich in V_2S_2 , spec. Gewicht 4.2—4.4. Das Disulfid geht beim Erwärmen an der Luft oder im Sauerstoff sehr leicht in Pentoxyd über; zu Säuren und Alkalien verhält es sich wie das Trisulfid. Wird ein Gemisch von Trisulfid und Schwefel im geschlossenen Rohr auf 400° erhitzt, so bildet sich das Pentasulfid, ein schwarzes Pulver vom spec. Gewicht 3. Bei erhöhter Temperatur giebt es in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder Wasserstoff zwei Atome Schwefel ab. Natronlauge löst es leicht, zumal beim Erwärmen. Die auch schon von Berzelius durch Behandlung von Vanadiumlösung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium und Fällen mit verdünnter Salzsäure dargestellten Schwefelverbindungen enthalten wechselnde Mengen von Sauerstoff.

Schotten.

Ueber die Oxydation des Phosphors an der Luft und einige Reactionen auf Ozon- und Wasserstoffsperoxyd von Kingzett (*Chem. societ.* 1880, 792). Wenn ein Luftstrom durch Wasser streicht, in welchem sich Phosphor befindet, so bildet sich Wasserstoffsperoxyd und Ozon, und zwar im ungefähren Verhältniss von 1 zu 3.4. Das Wasserstoffsperoxyd wird aber nicht von dem Luftstrom mit fortgerissen, sondern bleibt in dem phosphorhaltigen Wasser. (Vergl. Leeds, *diese Berichte* XIII, 1858). Da mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden darf, dass beim Ozonisiren von Terpentinöl und von Aether ein Körper gebildet wird, der Wasser in Wasserstoffsperoxyd zu verwandeln vermag (vergl. Kingzett, *Chem. societ.* 1875, 210 und Berthelot, *Compt. rend.* 86, 71—76), so ist auch die Vermuthung berechtigt, dass das bei der Oxydation des Phosphors auftretende Wasserstoffsperoxyd ein aus einem Oxydationsprodukt des Phosphors und Wasser entstehendes, secundäres Produkt ist. Die quantitative Bestimmung des Superoxyds mittelst Jodkaliumlösung erfordert bekanntlich eine ziemlich lange Zeit, wenn man mit einer schwach sauren Lösung operirt; dagegen erfolgt die Umsetzung von H_2O_2 und KJ sehr schnell, wenn man einen grossen Ueberschuss von Säure anwendet. Im Zusammenhang hiermit steht vielleicht die Thatsache, dass H_2O_2 , wie Berthelot loc. cit. gezeigt hat, mit concentrirter Schwefelsäure eine stark oxydirend wirkende Ueber-

schwefelsäure erzeugt. Reine, neutrale Wasserstoffsperoxydlösung wird von Jodkaliumlösung rasch zerlegt, aber ohne Jod in Freiheit zu setzen. (Vergl. Schöne, *diese Berichte* XII, 664.) Schotten.

Untersuchungen über das Ozon von P. Hautefeuille und J. Chappuis (*Soc. chim.* 35, 2—10) enthält detailirte Angaben über die in *diesen Berichten* XIII, 2230 und 2408 bereits mitgetheilten Thatsachen.

Ueber die wichtigsten Eigenschaften und den Charakter des Berylliums von L. F. Nilson und Pettersson (*Chem. News* 42, 297) Die verschiedenen Arbeiten über das Atomgewicht des Berylliums sind zusammengestellt. Mit Rücksicht auf Lothar Meyer's Bemerkungen (*diese Berichte* XI, 576, s. a. *diese Berichte* XI, 906) ist das Sulfat desselben nochmals analysirt und das Aequivalent zu 4.552 festgestellt, was dessen Ansichten widerspricht. Die Ansicht Brauner's (*diese Berichte* XI, 872), welcher eine Aenderung der specifischen Wärme des Berylliums mit der Temperatur, wie dies beim Kohlenstoff und Bor stattfindet, für möglich hält, ist durch die Bestimmung derselben bei verschiedenen Temperaturen bis zu 300° widerlegt. Die specifische Wärme des Berylliums nimmt zwar mit steigender Temperatur zu, aber nur in dem Grade, wie dies beim Eisen auch stattfindet.

Das Atomgewicht scheint hiernach unzweifelhaft zu 13.65 festgestellt. Unter Zurückweisung der Einwürfe von Carnelley (*d. Berichte* XII, 1958) wird darauf hingewiesen, dass auch andere Elemente, z. B. das Tellur und das Bor mit ihren Atomgewichten nicht in Mendelejeff's System passen, dass auch Erbium und Ytterbium mit ihren neu bestimmten Atomgewichten 166 und 173 nicht in die durch Atom-analogien vorgeschriebenen Plätze eingereiht werden können und dass somit eine Aenderung und weitere Entwicklung des pervadischen Gesetzes geboten erscheint, damit dasselbe alle bekannten Thatsachen umfasse und erkläre. Vergl. auch *diese Berichte* XIV, 53. VIII.

Ueber den Silbergehalt des käuflichen Wismuths und über einige damit zusammenhängende Erscheinungen von R. Schneider (*Journ. pr. Chem.* [2] 23, 75—87). Für eigene Beobachtungen, sowie die Angaben anderer Chemiker über die Häufigkeit des Vorkommens von Silber im Handelswismuth findet der Verfasser die Bestätigung durch die Analyse von 2 Proben bolivianischen Wismuths mit 0.83 und 0.621 pCt., sowie 2 Proben sächsischen Wismuths mit 0.188 und 0.075 pCt. Silber. Einen weit höheren Gehalt an Silber besaßen die den Broden anhängenden, beim Erkalten herausgetriebenen Wülste und Tropfen, welche sich gleichzeitig von den übrigen Beimischungen (Kupfer, Tellur, Eisen) frei erwiesen, mit Ausnahme des Bleies, welches sich gleich dem Silber in diesen Tropfen angehäuft

hatte. Da das in Tropfen aus dem erkaltenden Wismuth austretende Metall der am längsten flüssig gebliebene Theil desselben ist, so stehen die hier beobachteten Thatsachen in theilweisem Widerspruch mit den Angaben von Cl. Winkler (Hofman, *Bericht üb. Fortschr. d. chem. Industrie* I, 958), nach welchen sich Blei zwar bei erkaltendem Wismuth im flüssigen Theil concentrirt, Silber aber in den zuerst erstarrenden Antheil übergeht. — An das häufige Vorkommen von Silber in Wismuth anknüpfend, stellt sich der Verfasser die Frage, ob wohl nun auch in das basische Wismuthnitrat der Apotheken das Silber mit übergehen wird und spricht die Ansicht aus, dass dies nicht geschehen könne, wenn vor Fällung des basischen Salzes eine Krystallisation des neutralen Salzes vorgenommen wird, dass aber, sofern man die Fällung sogleich mit der rohen Auflösung des Salzes in Salpetersäure ausführt, etwa darin gelöstes Chlorsilber in den Niederschlag mit eingehen müsste. Dass Chlorsilber in Salpetersäure und auch in concentrirter saurer Wismuthnitratlösung etwas löslich ist, ist ja eine bekannte Thatsache. In der That fand sich auch in 3 unter 12 Mustern Bismuthum subnitricum der Apotheken ein deutlich nachweisbarer Silbergehalt. Auf diesen Silbergehalt des basischen Wismuthnitrats ist vielleicht die Angabe von Otto (*Lehrb. d. unorg. Chem.* III, 712) zurückzuführen, dass aus demselben dargestelltes Oxyd lichtempfindlich sei. Ein zur Prüfung dieser Angabe aus destillirtem Wismuthchlorid gewonnenes Oxyd zeigte sich nach 14 Tage lang dauernder Belichtung im zerstreuten Tageslicht unverändert.

Mylius.

Ueber die Farbenveränderungen der Chromoxydsalzlösungen von G. D. van Cleef (*Journ. pr. Chem.* [2] 23, 58—68). Während H. Rose, Hertwig, Berzelius und Fremy zur Erklärung des bekannten Farbwechsels bei den Chromoxydsalzen zwei Modificationen des Chromoxyds annahmen, Schrötter sowie Löwel die Veränderung aus der Existenz verschieden gewässerter Salze herleiten wollten und Fischer und Jacquelin die Farbänderung des Chromalauns durch eine Trennung desselben in andere Salze zu erklären suchten, hat Krüger (*Pogg. Ann.* 61, 218) die Ansicht ausgesprochen, dass die violetten Salze beim Uebergang in die grünen in saure und basische zerfallen, indem er sich darauf stützte, dass Alkohol aus der grünen Chromoxydsalzlösung ein basisches Salz fällte. Siewert (*Ann. chem.* 126, 86) bestätigte die Angaben von Krüger. Wenn nun auch die Erklärung von Krüger die grösste Wahrscheinlichkeit für sich hat, so kann ihr doch immer entgegengehalten werden, dass möglicherweise erst der Alkohol die Trennung in basische und saure Salze verursacht hat. Dieser Einwurf wird aber durch die vom Verfasser beobachtete Thatsache widerlegt, dass bei der Dialyse von grünen Chromoxydsalzlösungen in dem Dialysator basisches Salz ver-

bleibt, indem saures Salz in das Wasser austritt, während frisch bereitete Lösungen violetter Salze nach der Dialyse sowohl im Dialysator, als ausserhalb 1 Molekül Chromoxyd auf 3 Moleküle Schwefelsäure enthalten. Nebenbei wurde auf demselben Wege bestätigt, was Erhard spectroscopisch bereits nachgewiesen hatte, dass die violetten Lösungen nicht nur beim Erwärmen, sondern mit der Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise in grüne übergehen. Für die Richtigkeit der von Krüger ausgesprochenen Ansicht spricht übrigens auch noch die weitere Beobachtung, dass die violetten Lösungen durch Zusatz geringer Mengen eines basischen Oxyds grün, die grünen durch Säurezusatz violett werden.

Mylus.

Ueber den Wasserverlust einiger Chromoxydsalze von G. D. van Cleeff (*Journ. pr. Chem.* [2] 23, 69—74). Schrötter hat angegeben, dass violettes Chromsulfat, mit Alkohol gefällt und bei 35° getrocknet, 15 Moleküle Krystallwasser enthält, von denen bei 100° 10 Moleküle entweichen, indem sich grünes Salz bildet, während die übrigen 5 Moleküle erst bei der Temperatur des siedenden Leinöls ausgetrieben werden können. Cleeff findet jetzt, dass schon bei 75—80° über 12 Moleküle, bei 90—95° 13 Moleküle, bei 100° über 14 Moleküle entweichen, demnach eine wesentliche Verschiedenheit zwischen der Bindungsenergie der ersten 10 und der folgenden 5 Moleküle Krystallwasser nicht existirt. — Der Chromkaliaalaun mit 24 Molekülen Wasser verlor früheren Angaben entsprechend die ersten 12 Moleküle über Schwefelsäure, die nächsten 6 aber nicht erst über 100° und weitere 6 bei 300°, sondern theilweise schon von 86° an, das 18. Molekül bei 90—94° und das 21. bei 110—116°, ohne dass zwischen dem 13. und den folgenden ein Unterschied zu bemerken war. Das Chromammoniakalaun verhielt sich in ähnlicher Weise. Die Annahme von 5 oder 6 Molekülen Constitutionswasser in den grünen Chromoxydsalzen ist daher unbegründet.

Mylus.

Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen von O. T. Christensen (*Journ. pr. Chem.* [2], 23, 26—54). Von Jörgensen war bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über Chromammoniakverbindungen (*diese Berichte* XII, 2019) nachgewiesen worden, dass es ausser den von ihm untersuchten Purpureochromverbindungen auch Roseverbindungen des Chroms giebt, welche den Roseokobaltverbindungen entsprechen. Dieselben sind jedoch nicht nach Art der letzteren zu gewinnen, sondern können, wie der Verfasser gefunden hat, nur durch Neutralisation des Roseochromhydrats mit der Säure, deren Salz man darstellen will, rein erhalten werden. Dieses Hydrat selbst wird folgendermaassen dargestellt: Chlorpurpureochromchlorid, $\text{Cr}_2\text{Cl}_6(\text{NH}_3)_{10}$, wird mit einem grossen Ueberschuss von Silberoxyd unter Ausschluss des Tageslichts während 4 Minuten behandelt und dann filtrirt. Die tiefrothe Lösung giebt, unmittelbar in schwache

Salzsäure filtrirt, so dass diese immer nur in geringem Ueberschuss vorhanden ist, eine Lösung von orangerothem Roseochromchlorid, $\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, welches durch freiwillige Verdunstung in starkem Luftzuge krystallisirt erhalten werden kann. Ein Verdunsten zur Trockne ist zu vermeiden, da in der sauren Mutterlauge mit der Zeit immer grössere Mengen von Chloropurpureochlorid entstehen. Es giebt an Silbersalze den ganzen Chlorgehalt ab, während in Chloropurpureochlorid nur 4 Atome Chlor durch Silbernitrat fällbar sind. Roseochrombromid, $\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{Br}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, auf analoge Weise dargestellt, ist beständiger als das vorige. Es kann ziemlich lange unter concentrirter Bromwasserstoffsäure stehen, ohne dass ein Uebergang in Purpureosalz stattfindet. Erst beim Kochen geht es in dieses über. Beim Stehen zersetzt sich die neutrale Lösung, während dies bei Anwesenheit einer geringen Menge Säure nicht stattfindet. Aehnlich, aber noch beständiger, ist das Jodid. Das Sulfat, $\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{SO}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, bildet, mit Alkohol ausgefällt, einen öligen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag. Das Nitrat, $\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{NO}_3)_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, ist ein gelbrothes, krystallinisches Salz, welches beim Erhitzen verpufft. Aus der wässrigen Lösung des Roseochrombromids fällt Natriumplatinbromid Roseochromplatinbromid, $\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_{10} \cdot \text{Br}_2 \cdot 2\text{PtBr}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$. Aus frischer wässriger Lösung des Sulfats fallen auf Zusatz von Wasserstoffplatinchlorid goldglänzende Krystalle von Roseochromsulfatoplatinchlorid, $\text{Cr}_2 \cdot 10\text{NH}_3 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot \text{PtCl}_6$, auf Zusatz von Natriumplatinbromid tiefer gefärbte, mikroskopische Krystalle des analog zusammengesetzten Roseochromsulfatplatinbromids. Aus Roseochromchloridlösung fällt Quecksilberchlorid Roseochromquecksilberchlorid, $\text{Cr}_2 \cdot 10\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_6 \cdot 6\text{HgCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Roseochrombromochromat, $\text{Cr}_2 \cdot 10\text{NH}_3 \cdot \text{Br}_2(\text{CrO}_4)_2$, entsteht, wenn concentrirte Lösungen von Roseochrombromid und chromsaurem Kali zusammengeworfen werden als rothbrauner krystallinischer Niederschlag. — Endlich wurden durch Wechselersetzung folgende, den zur Vergleichung ebenfalls dargestellten Roseokobaltverbindungen analog zusammengesetzte Doppelcyanide erhalten.

Roseochromferridcyanid, $(\text{Cr}_2 \cdot 10\text{NH}_3)\text{Fe}_2\text{Cy}_{12} + 3\text{H}_2\text{O}$, dem Roseokobaltsalz isomorphe, mikroskopische, augitische Prismen; Roseochromkobaltidcyanid, $(\text{Cr}_2 \cdot 10\text{NH}_3)\text{Cr}_2\text{Cy}_{12} + 3\text{H}_2\text{O}$, dem vorhergehenden isomorphe, chamoisfarbige Kryställchen; Roseokobaltchromidcyanid, $(\text{Cr}_2 \cdot 10\text{NH}_2)\text{Cr}_2\text{Cy}_{12} + 3\text{H}_2\text{O}$, dem vorhergehenden isomer und isomorph; Roseochromchromidcyanid, $(\text{Cr}_2 \cdot 10\text{NH}_3)\text{Cr}_2\text{Cy}_{12} + 3\text{H}_2\text{O}$, ein dem vorhergehenden isomorphkrystallinischer, chamoisfarbener Niederschlag. — Mit der Untersuchung der ebenfalls existirenden Xanthochromverbindungen ist der Verfasser beschäftigt.

Ueber die Darstellung des Chloropurpureochromchlorids von O. T. Christensen (*Journ. pr. Chem.* [2] 23, 54—58). Die von Jörgensen (*diese Berichte* XII, 1727 und 2019) angegebene Methode der Darstellung von Chloropurpureochromchlorid lässt sich mit Vortheil durch folgende ersetzen: Kaliumbichromat wird mit höchst concentrirter Salzsäure und Alkohol reducirt, die Chromchloridlösung von dem durch die Salzsäure ausgeschiedenen Kaliumchlorid getrennt, bei einer Concentration von 12 g Kaliumbichromat auf 50 ccm mit noch 10 ccm höchst concentrirter Salzsäure auf 60° erwärmt und mit Zink zu Chromchlorür reducirt. Diese Operation, welche 5—7 Minuten Zeit erfordert, wird in einem Apparat vorgenommen, welcher gestattet, die reducirte Flüssigkeit, ohne sie der Luft auszusetzen, in ein Gefäss überzuführen, welches auf je 50 g in Arbeit genommenen Kaliumbichromats 600 g Salmiak in 1 L Ammoniakflüssigkeit von 0.90 spec. Gewicht gelöst enthält und kalt gehalten wird. Durch die erhaltene blaue ammoniakalische Lösung wird jetzt Luft zur Oxydation gesaugt und nach Zusatz von 2½ Volumen concentrirter roher Salzsäure gekocht, wodurch Chloropurpureochromchlorid ausgeschieden wird. Nach ½ Stunde wird abgesehen, abermals Salzsäure zur Flüssigkeit gefügt und aus der nach 24 Stunden noch ausgeschiedenen kleineren Menge Salz durch schwache warme Salzsäure der mitgefallene Salmiak ausgezogen. Aus dieser Lösung scheidet sich später noch etwas Luteochromchlorid, $\text{Cr}_2 \cdot 12\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_6$, in gelben Krystallen aus. Das vereinigte Chloropurpureochromchlorid wird nach Jörgensen weiter gereinigt. Die Ausbeute beträgt auf 40—50 g Kaliumbichromat 35 g. Mylius.

Ueber ein neues Derivat des Schwefelstickstoffs von Eug. Demarçay (*Compt. rend.* 91, 1066). Erhält man Schwefelstickstoff mit überschüssigem Schwefelchlorür S_2Cl_2 , welches man zweckmässig mit seinem gleichen Volum Chloroform verdünnt, einige Zeit im Sieden, so scheidet sich ein gelbes, mikrokrystallinisches Pulver aus, welches unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, wenig löslich in heissem Chloroform ist, etwas mehr in Thionylchlorid, aus welchem es in bräunlichen Nadeln krystallisirt. Es hat die Zusammensetzung $\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}$, erträgt Hitze besser als Schwefelstickstoff, verändert sich nicht an trockener, langsam an feuchter Luft, löst sich in Wasser, indem es ein schwarzes, in Ammoniak lösliches Pulver sich abscheiden lässt. In concentrirter, reiner Salpetersäure löst sich die Verbindung und beim Verdunsten der Lösung im Vacuum hinterbleiben blätterige, voluminöse Krystalle der Zusammensetzung $\text{S}_4\text{N}_3 \cdot \text{NO}_3$.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Chlorür unter Salzsäureentwicklung und auf Zusatz von 4—5 Volumen Eisessig scheiden sich blassgelbe Nadeln aus, $\text{S}_4\text{N}_3 \cdot \text{SO}_4\text{H}$.

Es spielt demnach die Gruppe S_4N_3 die Rolle einer Base. Verfasser vergleicht sie mit dem Radical der Sulfinverbindungen

z. B. $(\text{CH}_3)_2 \text{ SCl}$ u. s. w. und nennt, indem er die Gruppe SN als Thiazyl bezeichnet, dies Radical $\text{S}_4\text{N}_3 \dots \text{S}_3\text{N}_3 \equiv \equiv \text{S} \dots$ Thiotri-thiazyl, so dass die besprochenen Verbindungen das Chlorid, Nitrat und Bisulfat des Thiotri-thiazyls sind.

Pinner.

Ueber unterphosphorigsaures Platinoxydul von R. Engel (*Compt. rend.* 91, 1068). Leitet man Phosphorwasserstoff in eine auf 0° abgekühlte und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte alkoholische Lösung von Platinchlorid, so scheidet sich als gelber Niederschlag das oben genannte Salz $\text{Pt}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ aus. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w., wird durch Salpetersäure und Chlorwasser oxydirt, zersetzt sich oberhalb 100° unter Entwicklung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff, wird durch concentrirte kochende Kalilauge zersetzt und reducirt in Wasser suspendirt schon in der Kälte Silber-, Quecksilber-, Palladium- und selbst Kupfersalze, indem es theilweise selbst reducirt wird.

Pinner.

Ueber borwolframsaure Natriumsalze von D. Klein (*Compt. rend.* 91, 1070). In Fortsetzung seiner Untersuchung über borwolframsaure Salze (vergl. diese Ber. XIII, 1977, 2077) hat Verfasser jetzt aus den Mutterlaugen ein borduodeciwolframsaures Tetranatriumsalz durch wiederholtes Eindampfen und Abkühlenlassen der Lösung in sehr leicht löslichen Krystallen erhalten. Seine gesättigte Lösung hat die Dichte 3.0. Er schlägt vor, die Lösung dieses Salzes statt der silicowolframsauren Kaliumsalze von Marnignac oder des metawolframsauren Natriums von Scheibler in der Analyse zu verwenden.

Fügt man zu einer mit überschüssiger Borsäure versetzten Lösung von wolframsaurem Natron, die für sich beim Abdampfen nicht krystallisirt, viel Salzsäure, so scheiden sich innerhalb 24 Stunden Krystalle aus, die aus Wasser beim Verdunsten desselben in diamantglänzenden, hexagonalen Prismen auskrystallisiren. Sie sind borduodeciwolframsaures Dinatrium.

Pinner.

Ueber die Chlorhydrate der Metallchloride und über die Reduktion der Chloride durch Wasserstoff von Berthelot (*Compt. rend.* 91, 1024). Die Eigenschaft der Metallchloride, mit Chlorwasserstoffsäure bestimmte Verbindungen einzugehen, ist nach Berthelot eine ziemlich allgemeine. Hauptsächlich um Einblick in die Bildungswärme derselben zu gewinnen, hat er eine Anzahl solcher dem Platin- und Goldchloridchlorwasserstoff analoger Verbindungen dargestellt. (Vergl. die Versuche von Ditte, diese Berichte XIV, 105.)

Eine kalt gesättigte Chlorcadmiumlösung wird auf Zusatz gesättigter Salzsäure zum Theil gefällt, der Niederschlag besteht jedoch lediglich aus unverändertem Chlorcadmium. Leitet man aber in die Lösung Salzsäuregas, so scheiden sich harte, sehr glänzende Krystalle

der Zusammensetzung $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{HCl} + 7 \text{H}_2\text{N}$ aus. An der Luft verlieren diese Krystalle sehr schnell Salzsäure, werden matt und undurchsichtig, ebenso werden sie durch Hitze zersetzt. Gleichwohl absorbiert wasserfreies, geschmolzenes Chlorcadmium auf hohe Temperatur in einer Atmosphäre von Salzsäuregas erhitzt, geringe Mengen dieses Gases. Die Bildungswärme dieser Verbindung, aus der Lösungswärme berechnet, beträgt $+ 20.1 \text{ Cal.}$ (für die $7 \text{H}_2\text{O}$ flüssig) und $+ 15.0 \text{ Cal.}$ (für die $7 \text{H}_2\text{O}$ fest), ist also sehr bedeutend.

In gleicher Weise ist das Bromhydrat-Bromcadmium dargestellt worden. Die Jodwasserstoff-Jodcadmiumverbindung konnte wegen zu grosser Zersetzlichkeit nicht isolirt werden.

Ebenso wenig gelang es die Chlorwasserstoffchlorbleiverbindung in krystallisirtem Zustande darzustellen. Dagegen entsteht leicht Jodwasserstoffjodblei $\text{HJ} \cdot \text{PbJ}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$ beim Einleiten in in Wasser suspendirtes Jodblei, wobei das Jodblei sich reichlich auflöst und beim Erkalten der Lösung sich ausscheidet. Diese Verbindung ist gelb, heller als Jodblei, verliert an der Luft und am Licht Jodwasserstoffsäure und färbt sich roth. Die berechnete Bildungswärme beträgt 22.3 Cal. (Krystallwasser als flüssig berechnet), 16.1 Cal. (Krystallwasser als fest berechnet.)

Endlich wurde Jodwasserstoffjodsilber, $\text{HJ} \cdot 3 \text{AgJ} + 7 \text{H}_2\text{O}$, in durchsichtigen Krystallblättchen erhalten und deren Bildungswärme zu 21.6 Calorien , resp. 11.6 Cal. berechnet. Ausser dieser existirt eine andere in Jodwasserstoffsäure sehr leicht lösliche Verbindung, welche nicht im krystallisirten Zustande gewonnen werden konnte.

Bei der grossen Bildungswärme, welche diese so leicht zersetzbaren Verbindungen besitzen, ist ihnen nach Berthelot eine wichtige Rolle bei vielen bisher unerklärten Reaktionen zuzuschreiben. So wäre z. B. die Zersetzung des Quecksilberchlorürs beim Kochen mit Salzsäure in Quecksilberchlorid und Quecksilber auf die intermediäre Entstehung einer solchen Verbindung zurückzuführen:



denn die Zersetzung $2\text{HgCl} = \text{HgCl}_2$ (fest) $+ \text{Hg}$ (flüssig) würde 9.5 Cal. absorbiren, aber die Bildungswärme für $\text{HgCl}_2 \cdot n\text{HCl}$ ist grösser als 9.5 Cal. , so dass auch nach den Gesetzen der Thermochemie diese Zersetzung erfolgen kann. Ebenso spielt die vorübergehende Entstehung dieser Chlorwasserstoffchlormetallverbindungen eine Rolle bei der Reduktion von Metallchloriden durch Wasserstoff, obwohl dieselben Metalle in entgegengesetzter Reaktion Salzsäure bei geeigneter Temperatur zu zersetzen vermögen. Pinner.

Organische Chemie.

Ueber einige Derivate des Morphins von K. Polstorff (*Arch. Pharm.* XIV, 401—431) ist bereits in gedrängter Fassung enthalten in *diesen Berichten* XIII, 86—99.

Zur Constitution des Diallyls von B. Sorokin. (*Journ. pr. Chem.* (2) 28, 1—22.) Ueber die Constitution des Diallyls haben bisher zwei Ansichten einander gegenüber gestanden. Tollens (*diese Berichte* VI, 518) ist der Ansicht, dass das Allyl $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ sich bei der Bildung des Diallyls umlagert, so dass das letztere $\text{CH}_3\cdot\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2$ zusammengesetzt ist, indem er sich darauf stützt, dass das Diallyl den Siedepunkt des Dipseudopropyls besitzt, nicht, wie man dies bei dem sonstigen Uebereinstimmen der Siedepunkte der Allyl- und Propylverbindungen erwarten sollte, den des normalen Dipropyls. Dieser Anschauung steht die von Henry entgegen, welcher aus der Bildung des Dipropargyls (*diese Berichte* VI, 955) darauf schliesst, dass die Zusammensetzung des Diallyls durch die Formel $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\cdot\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ausgedrückt werde. Um für die eine oder die andere dieser Ansichten experimentale Beweise zu finden, stellte der Verfasser zunächst Diallyl in grösserer Menge dar und zwar entschied er sich nach mehrfachen Versuchen für die Linnemann'sche Methode (*Ann. Chem.* 140, 180), die Destillation von Quecksilberallyl, welches 60 pCt. der berechneten Ausbeute an Diallyl lieferte. Das erhaltene Diallyl oxydirte er 1) mit Chromsäuregemisch, 2) mit neutralem übermangansaurem Kali, 3) mit saurer Lösung desselben. Im Fall 1 erhielt er Essigsäure, Kohlensäure und geringe Mengen einer festen, bei 180° schmelzenden Säure (wohl Bernsteinsäure), im zweiten Falle Essigsäure, Kohlensäure, Oxalsäure und Bernsteinsäure, im Falle 3 als Hauptprodukt Bernsteinsäure neben Kohlensäure, Essigsäure und einer kohlenstoffreichen flüchtigen Säure. Aus der Bildung der Bernsteinsäure schliesst nun der Verfasser, dass die Formel Henry's die richtige ist; denn da bei Oxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe der Regel nach die Spaltung an den doppelten Bindungen eintritt, so müsste, im Falle die Formel von Tollens die richtige wäre, nur Essigsäure und Oxalsäure, nicht aber Bernsteinsäure entstehen. Das Auftreten von Essigsäure und Kohlensäure neben der Bernsteinsäure dürfte dadurch zu erklären sein, dass in einer Nebenreaktion Hydratation des Diallyls und darauf erst Oxydation stattgefunden hat. Diese Hypothese findet ihre Stütze darin, dass das aus Zweifach-Jodwasserstoffdiallyl dargestellte Glycol, $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{OH})_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, welches Sorokin Secundär-secundäres Dimethylnormalbutylenglycol nennt, bei der

Oxydation mit Chromsäuregemisch Kohlensäure und Essigsäure liefert, ebenso nach Jekyll (*Zeitschr. Chem.* 1871, 36) das Diallylmonohydrat oder Pseudohexylenoxyd, $C_6H_{12}O$. Das genannte Glycol übrigens wurde von etwas andern Eigenschaften gefunden, als Wurtz angiebt, insofern es nicht bei $212-215^\circ$, sondern bei $219-220^\circ$ unter 745.2 mm Druck (Quecksilberfaden im Dampf), siedete. Sein spec. Gewicht wurde bei $0^\circ = 0.9759$, bei $24^\circ = 0.9605$ gefunden (nach Wurtz 0.9638 bei 0°). Endlich lieferte auch der dritte bekannte Alkohol des Diallyls, der Diallylpseudoalkohol (Methylerotylcarbinol), $C_6H_{11}(OH)=CH_2=CH.CH_2CH_2CH(OH)CH_3$ mit Chromsäuregemisch oxydirt Kohlensäure und Essigsäure. Mylius.

Ueber Allyldiisopropylcarbinol und die sich aus demselben bildende β -Diisopropyläthylenmilchsäure von W. Lebedinsky (*Journ. pr. Chem.* (2) 23, 23—25). Auf ähnliche Weise, wie Saytzeff durch Einwirkung von Jodallyl und Zink auf Aceton Allyldimethylcarbinol dargestellt hat (*diese Berichte* IX, 77; 1601), erhielt der Verfasser aus Diisopropylketon das Allyldiisopropylcarbinol, eine bei $169-171^\circ$ siedende, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit von Terpentingeruch, welche 2 Br. durch Addition aufzunehmen vermag. Durch Oxydation des Alkohols mit übermangansaurem Kali wurde neben Isobuttersäure und Oxalsäure eine syrupartige Säure erhalten, deren Silbersalz 38.88 pCt. Silber und deren Barytsalz 28.5 pCt. Baryum enthielt, woraus geschlossen wird, dass dieselbe die Zusammensetzung $CH.(CH_3)_2.(COH.CH_2.COOH).(CH_3)_2CH$ besitzt. Dieselbe wird β -Diisopropyläthylenmilchsäure genannt. Mylius.

Ueber amidartige Derivate des Hydroxylamins. 1) Ueber Aethylhydroxylamin und die Bestimmung der Dampfdichte einiger Hydroxylaminderivate von O. Gürke (*Ann. Chem.* 205, 273).

Anknüpfend an frühere in den Annalen veröffentlichte Abhandlungen von Lossen und seinen Schülern (vergl. *diese Berichte* VI, 1392) wird jetzt mitgeteilt, dass Aethylbenzhydroxamsaures Aethyl $N(C_7H_5O).(C_2H_5)_2.O$ unter sehr geringer Zersetzung bei 244° (755 mm Bar.) siedet, das spec. Gewicht 1.0258 bei 17° und die Dampfdichte (bestimmt in Hofmann's Apparat im Benzoëätherdampf) 6.56 statt 6.68 besitzt.

Das schon früher beschriebene daraus dargestellte Chlorhydrat des Aethylhydroxylamins wird zweckmässig durch Erhitzen des Aethylbenzhydroxamsäureäthers mit wasserhaltigem, mit Salzsäuregas gesättigtem Aether, wobei es sich krystallinisch ausscheidet, gewonnen. Das Salz schmilzt bei 128° . Mit Salzsäure auf 150° erhitzt zersetzt es sich in Chloräthyl und Hydroxylaminsalz, bei höherer Temperatur entsteht Salmiak. Mit Silbersulfat zersetzt liefert es beim Abdampfen

nicht das neutrale, sondern das saure Sulfat, ebenso mit Silberoxalat zersetzt das saure Oxalat.

Das freie Aethylhydroxylamin, aus dem Chlorhydrat mittels festen Kaliumhydrats dargestellt, ist eine farblose, leicht bewegliche, bei 80° siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem, aber nicht an Ammoniak erinnerndem Geruch, in jedem Verhältniss mischbar mit Wasser, Weingeist und Aether. Sein spec. Gewicht ist 0.8827 bei 7.5°. Durch Natrium wird es unter Ammoniakentwicklung zersetzt. Mit Silbernitrat giebt es einen weissen, im Ueberschuss löslichen Niederschlag, beim Kochen reducirt es das Silbernitrat. Mit Quecksilberchlorid erzeugt es einen weissen, beim Kochen nicht reducirbaren Niederschlag. Mit Kupfersulfat liefert es eine blauweisse, in überschüssiger Kupferlösung mit lasurblauer Farbe lösliche Fällung. Beim Kochen dieser Lösung fällt ein apfelgrünes Pulver nieder, Reduktion dagegen bewirkt die Base auch in alkalischer Kupferlösung nicht.

Finner.

2) Ueber α - und β -Dibenzhydroxamsäureäthyläther und α - und β -Aethylbenzhydroxamsäure; ein Beitrag zur Kenntniss der sogenannten physikalischen Isomerie von O. Gürke (*Ann. Chem.* 205, 279). Von Lossen und Lanni ist bereits der durch Einwirkung von Jodäthyl auf dibenzhydroxamsaures Silber als Hauptprodukt entstehende α -Dibenzhydroxamsäureäthyläther $N(C_7H_5O)_2, C_2H_5.O$ beschrieben worden. Derselbe schmilzt bei 58°, besitzt das spec. Gewicht 1.2433 bei 18.4°, krystallisirt im rhombischen System ($a : b : c = 0.69697 : 1 : 0.59112$) und zersetzt sich beim Erhitzen über 170° in Benzoëssäure, Benzonitril und Aldehyd, während die Dibenzhydroxamsäure in Benzoëssäure und Phenylcyanat, das Tribenzhydroxylamin in Benzoëssäureanhydrid und Phenylcyanat zerfällt.

Neben diesem Aether entsteht in kleiner Menge der früher nur in unreinem Zustande erhaltene β -Dibenzhydroxamsäureäther, den man, wie es scheint, ausschliesslich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid sowohl auf α - als auf β -Aethylbenzhydroxamsäure erhält. Er bildet asymmetrische tafelfartige Krystalle, schmilzt bei 63°, hat das spec. Gewicht 1.2395 bei 18.4° und ist noch leichter als die α -Modifikation in Weingeist und Aether löslich. Beim Erhitzen für sich, ebenso beim Erhitzen mit Salzsäure liefert er dieselben Produkte wie der isomere Aether, jedoch beginnt seine Zersetzung erst bei 225°. Versuche, die Umwandlung einer Modifikation in die andere durch Zusammenschmelzen zu bewirken, führten nicht zum Ziel.

Durch Kalilauge entstehen aus beiden Aethern unter Benzoyl-
absplattung zwei verschiedene Aethylbenzhydroxamsäuren. Die α -Modifikation, bereits früher beschrieben, schmilzt bei 53.5°, besitzt das spec. Gewicht 1.209 und beginnt bei 180° sich zu zersetzen und

zwar je nach den Versuchsbedingungen in verschiedener Weise. Als Zersetzungsprodukte treten auf in grösserer Menge Benzonitril, Benzoësäureäther, Alkohol, Wasser und Stickstoff, in geringerer Menge Benzamid, Benzoësäure, Stickoxyd und Kohlensäure. Beim Erhitzen mit Salzsäure liefert sie Benzoësäureäther und Hydroxylamin.

β -Aethylbenzhydroxamsäure $N(C_7H_5O)(C_2H_5)HO$ bildet sich nur und dann in heftiger Reaktion beim Kochen des β -Dibenzhydroxamsäureäthers mit stärkerer Kalilauge (50 pCt.) und bildet wie ihre Isomere monosymmetrische Krystalle, schmilzt aber bei $67.5 - 68^\circ$, besitzt das spec. Gewicht 1.185, ist leichter in Petroleumäther löslich und liefert beim Erhitzen für sich und mit Salzsäure dieselben Produkte wie die α -Modifikation. Dagegen ist sie in Kalilauge schwieriger löslich, lässt sich dieser Lösung durch Aether leichter entziehen und scheidet sich beim Verdünnen der Lösung mit Wasser unverändert ab. Eine Ueberführung der einen Modifikation in die andere gelang auch hier nicht.

Verschieden von beiden Modifikationen, in denen die Aethylgruppe den dritten ersetzbaren Wasserstoff des Hydroxylamins vertritt, $(N.C_7H_5O.H.C_2H_5)_2O$, ist der von Waldstein in den Annalen (181, 384) beschriebene Benzhydroxamsäureäthyläther $N.C_7H_5O.C_2H_5.HO$, der beim Erhitzen mit Salzsäure Benzoësäure und Aethylhydroxylamin, beim Erhitzen für sich über 190° Benzamid, Phenylcyanat, Aldehyd und Alkohol liefert.

In einer Schlussbemerkung zu dieser Abhandlung ist Hr. Lossen geneigt, die Verschiedenheit der Dibenzhydroxamsäureäther und der Aethylbenzhydroxamsäuren als physikalische Isomerie aufzufassen, macht aber zugleich darauf aufmerksam, dass bei den bis jetzt beobachteten physikalisch isomeren Körpern eine leichte Ueberführung der einen Modifikation in die andere möglich gewesen ist. Pinner.

3. Phtalylhydroxylamin; Ueberführung der Phtalsäure in Salicylsäure von Lassar Cohn (*Ann. Chem.* 205, 295). Das Phtalylhydroxylamin wird dargestellt, indem man in eine concentrirte Lösung von salzsaurem Hydroxylamin unter zeitweiliger Kühlung ein Gemenge von Phtalylchlorid und Natriumcarbonat in kleinen Portionen und mit der Vorsicht, dass die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt, einträgt, bis in einer entnommenen Probe kein Hydroxylamin sich mehr nachweisen lässt. Es entsteht ein rother Brei, den man abfiltrirt. Das dunkelrothe Filtrat (die Lösung von Phtalylhydroxylamin-natrium) wird mit Salzsäure bis fast zum Verschwinden der rothen Farbe versetzt und dadurch Phtalylhydroxylamin gefällt. Die erwähnte Krystallmasse wird mit kalter Sodalösung ausgezogen, so

lange diese sich noch roth färbt, und jedesmal schnell filtrirt und mit Salzsäure gefällt.

Aus kochendem Weingeist, worin es leicht löslich ist, krystallisirt das Phtalylhydroxylamin, $C_8H_3NO_3$, in Nadeln oder Blättchen, ist etwas in Wasser, nicht in Aether und Benzol löslich und zeigt das Verhalten einer Säure, indem es sich in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien leicht mit rother Farbe löst. Es schmilzt bei 230° unter Zersetzung. Von Salzen, die sämmtlich lebhaft gefärbt sind, sind untersucht worden: das Kaliumsalz, $C_8H_4NO_3K$, durch Fällen einer weingeistigen Phtalylhydroxylaminlösung mit der berechneten Menge weingeistiger Kalilauge erhalten, ist ein rother Niederschlag, der aus Wasser nicht umkrystallisirt werden kann; das Natrium-salz $C_8H_4NO_3Na$, in gleicher Weise als rother amorpher Nieder-schlag erhalten, das Silbersalz, $C_8H_4NO_3Ag$, ein dunkelrother, durch Doppelzersetzung zu erhaltender Niederschlag, das Bleisalz, ein gelbrother Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung, und das Baryumsalz, $4(C_8H_4NO_3)_2Ba + BaCl_2$, ein gelbrother Nieder-schlag.

Durch mehrtägiges Stehenlassen des Silbersalzes des Phtalyl-hydroxylamins mit Jodäthyl entsteht Aethylphtalylhydroxylamin $N(C_8H_4O_2) \cdot C_2H_5 \cdot O$ in nur einer Modifikation. Durch Waschen mit Sodalösung von regenerirtem Phtalylhydroxylamin befreit, krystalli-sirt es aus Petroleumäther in farblosen Krystallen, die bei $103-104^{\circ}$ schmelzen, bei 85° erstarren und bei 270° ohne erhebliche Zersetzung destilliren.

Das Phtalylhydroxylamin zersetzt sich beim Erhitzen hauptsäch-lich unter Bildung von Phtalsäureanhydrid, daneben entstehen Stick-stoff, Ammoniak und andere Produkte. Beim Kochen des Phtalyl-hydroxylamins mit 1 Mol. weingeistiger Kalilauge löst sich das zuerst gefällte Kaliumsalz wieder und es entsteht das Kaliumsalz der Anthranilsäure, welche mittelst Diazotirung in Salicylsäure über-geführt wurde. Dadurch ist die direkte Ueberführung der Phtalsäure in Salicylsäure gelungen. Erwärmt man das Phtalylhydroxylamin mit 2 Mol. weingeistiger Kalilauge auf dem Wasserbad, so scheidet sich beim Erkalten das Kaliumsalz der Hydroxylphtalaminsäure, $C_8H_7NO_4$, ab. Das Kaliumsalz, $C_8H_6NO_4K$, bildet schwach gelb gefärbte harte Krystalle, ist leicht löslich in Wasser und giebt mit Bleiacetat das neutrale Salz $C_8H_5NO_4Pb$ als weissen Niederschlag, während das secundäre Kaliumsalz ebenso wenig wie das entsprechende Salz der Oxalhydroxamsäure zu erhalten ist. Auf Zusatz von Salz-säure zur wässrigen Lösung des Kaliumsalzes bleibt die Flüssigkeit klar und giebt, wie das Kaliumsalz, violette Eisenreaktion, aber nach einigen Tagen scheidet sich Phtalylhydroxylamin aus der Lösung aus. Es muss demnach die Hydroxylphtalaminsäure zunächst in

Lösung existiren, weil alle primär substituirten Hydroxamsäuren mit Eisenchlorid Violettfärbung geben, während die secundär substituirtten farblos bleiben. Wässrige Kalilauge scheint zunächst aus Phtalylhydroxylamin Hydroxylphtalaminsäure zu bilden, bei sehr concentrirter Lauge geht die Zersetzung weiter und es entsteht Hydroxylamin. Bei der Zersetzung des Aethylphtalylhydroxylamins durch wässrige oder alkoholische Kalilauge wurden keine bestimmten Resultate erzielt.

Schliesslich wird auf die Aehnlichkeit zwischen Phtalylhydroxylamin und den Nitrolsäuren hingewiesen, die als freie Säuren farblos sind und mit Alkalien tief roth gefärbte Salze geben. Pinner.

Ueber die Einwirkung von Benzylchlorid auf Phenylacetat von W. H. Perkin und W. R. Hodgkinson (*Chem. soc.* 1880, 721). Werden äquivalente Mengen Benzylchlorid und Phenylacetat mehrere Tage am Rückflusskühler erhitzt, so resultirt ein zwischen 310 und 320° siedendes, schwach gelbes, blau fluorescirendes Oel von der Zusammensetzung $C_{25}H_{24}O_3$. Beim Verseifen desselben mit alkoholischer Kalilauge entsteht einerseits ein in Alkali unlöslicher Körper $C_{10}H_{10}O$ Sdp. 290—300°, Schmp. 39°, wahrscheinlich Cinnamylmethylketon, andererseits Essigsäure und Benzylphenol, Sdp. 320 bis 322°, Schmp. 80—81°. Letzteres lässt sich leicht mittelst Essigsäureanhydrid in ein bei derselben Temperatur siedendes Acetat überführen. Das Acetat, wie das Phenol wurden auf anderem Wege schon von Paterno (*diese Berichte* V, 288 u. VI, 1208) dargestellt. Benzylphenylacetat und Chlorwasserstoff sind die direkten Einwirkungsprodukte des Benzylchlorids auf Phenylacetat; der Körper $C_{10}H_{10}O$ entsteht wahrscheinlich in einer secundären Reaction. Setzt man den erwähnten Substanzen etwas Aluminiumchlorid zu, so erfolgt die Reaction mit einiger Heftigkeit in kurzer Zeit. Es entsteht wieder unter Entwicklung von Chlorwasserstoff der Körper $C_{25}H_{24}O_3$; ferner Essigsäureanhydrid, Toluol und Anthracen; letztere beide übrigens auch, wenn Benzylchlorid für sich allein mit Aluminiumchlorid erhitzt wird. — Bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Aethylacetat im geschlossenen Rohr bei 150° entstehen: Chlorwasserstoff, Essigsäureanhydrid, Aethyläther und Stilben. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl auf Cyan von E. Frankland und C. Graham (*Chem. soc.* 1880, 740). Die Substanzen wirken bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander unter Bildung von Propionitril und Zinkcyanid. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzoylcyanid von E. Frankland und D. A. Louis (*Chem. soc.* 1880, 742). Benzoylcyanid wirkt ziemlich heftig auf in Aether gelöstes Zinkäthyl. Durch Extrahiren des vom Aether befreiten Reaktionsproduktes mit heissem Alkohol und Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel

werden weisse, bei 123—124° schmelzende Nadeln gewonnen, deren Analyse zu der Bruttoformel $C_{24}H_{19}NO_2$ führte. Der Körper erhält den Namen Benzcyanidin. In der alkoholischen Mutterlauge fand sich Propiophenon, welches Freund (*Ann.* 118, 20) aus Benzoylchlorid und Zinkäthyl erhalten hat. Um die Aehnlichkeit der Wirkungsweise des Benzoylchlorids und Benzoylcyanids weiter hervorzuheben, haben die Verfasser Ammoniak und Anilin auf Benzoylcyanid einwirken lassen, und Benzamid resp. Benzanilid erhalten. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Diazonaphtalin auf Salicylsäure von Percy Frankland (*Chem. soc.* 1880, 740). Diazonaphtalin bildet, mit einer alkalischen Lösung von Salicylsäure erwärmt, Naphtylazosalicylsaures Natron, $C_{10}H_7N_2 \cdot C_6H_3 \cdot OH \cdot COONa$. Dasselbe löst sich erst in 1420 Theilen kalten und 644 Theilen heissen Wassers. Die freie Säure lässt sich aus kochendem Benzol umkrystallisiren. Bei der Reduktion mittelst Zinn und Salzsäure liefert sie Naphtylamin und Paraamidosalicylsäure. Letztere wurde in Diazosalicylsäure, und weiter in Parajodsalicylsäure, Schmp. 193.5°, und Paraoxysalicylsäure, Schmp. 195—197° übergeführt. Verfasser hat ferner zwei Körper beobachtet, die auch immer entstehen, wenn eine Lösung von Diazonaphtalinchlorid mit Natriumcarbonat neutralisirt wird; der eine ist in kaustischem Alkali löslich, der andere unlöslich. Die Constitution dieser Körper ist noch ebenso wenig aufgeklärt, wie die der unter denselben Bedingungen aus Diazobenzol entstehenden.

Schotten.

Mit Versuchen über Umwandlung von Cumarin und Cumarinsäure in Körper der Indigogruppe ist seit längerer Zeit Herr R. Gnehm beschäftigt. In der Erwartung, Carbostryl zu erhalten, wurde Cumarin mit Ammoniak behandelt, allein weder durch Kochen mit wässrigem noch alkoholischem Ammoniak, selbst unter Druck und erhöhter Temperatur war eine Zersetzung in gewünschtem Sinne zu erzielen. Auch Chlorzinkammoniak, das von Merz und Weith (*diese Berichte* XIII, 1298) mit so grossem Erfolg benutzt wurde, erwies sich unwirksam. Das bei den Versuchen verwendete Cumarin ist aus Salicylaldehyd bereitet worden. Die beste Ausbeute wurde nach folgendem Verfahren erhalten: Eine Mischung von 20 g Salicylaldehyd, 50 g Essigsäureanhydrid, 250 g trockenem essigsauerm Natron wird im Oelbad ca. 10 Minuten auf 140° erhitzt. Man versetzt nach dem Erkalten mit Wasser, um das gebildete Cumarin mit unangegriffenem Salicylaldehyd abzuscheiden. Nachdem das ölige Produkt gewaschen, wird es destillirt. Ausbeute = 9 g.

Auch zahlreiche Versuche, die Cumarinsäure durch Einwirkung von Ammoniak- oder Chlorzinkammoniak in Orthoamidozimmtsäure zu verwandeln, blieben ohne Erfolg. Möglicherweise tritt bei der Temperatur, bei welcher Reaktion stattfindet, bereits weitergehende Zer-

setzung ein. Vielleicht macht auch die Anwesenheit der Carboxylgruppe die Phenole resistenzfähiger gegen Ammoniak. Hierfür spricht auch der Umstand, dass es bis jetzt noch nicht gelungen ist, die Salicylsäure in Anthranilsäure überzuführen. W. Mebler.

Acetylorthoamidobenzoëssäure von Bedson und King (*Chem. soc.* 1880, 742). Acetorthotoluidin geht bei der Oxydation mit Permanganatlösung in Acetorthoamidobenzoëssäure über, eine isomere der von Hofmann (*diese Ber.* IX, 1299) auf demselben Wege aus Acetparatoluidin gewonnenen Säure. Sie krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in weissen, glänzenden Blättchen, aus heissem Eisessig in prismatischen Nadeln; sie schmilzt bei 179—180°. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure wird sie leicht in Anthranilsäure übergeführt. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid liefert sie die gut krystallisirende, bei 220° schmelzende Diacetanthranilsäure. Schotten.

Ueber eine sauerstoffhaltige, vom Aldol sich ableitende Base von Ad. Wurtz (*Compt. rend.* 91, 1030). Das durch Wasserabspaltung aus dem Daldol entstehende Daldan, $C_8H_{14}O_3$, liefert beim zweitägigen Erhitzen mit überschüssigem wässrigen Ammoniak auf 100° eine Base, die zum Theil nach dem Erkalten als farblose harzige Masse sich abscheidet, zum Theil gelöst bleibt und durch Verdampfung des Ammoniaks gewonnen werden kann. Aus ätherischer Lösung hinterbleibt sie ebenfalls als amorphe Masse. Sie hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{23}N_2O_3$, ist leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether und besitzt in wässriger Lösung sehr bitteren Geschmack und alkalische Reaction. Ueberlässt man die wässrige Lösung lange Zeit sich selbst, so trübt sie sich und es scheidet sich eine weisse, amorphe, in Wasser unlösliche Masse aus, anscheinend von derselben Zusammensetzung wie die Base.

Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{23}N_2O_3 \cdot 2HCl$, durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung der Base erhalten, ist ein farbloser, pechartiger Niederschlag, der mit Sublimat und Platinchlorid keinen, mit Goldchlorid einen reichlichen, in Weingeist löslichen Niederschlag giebt. Planer.

Ueber einige auf die Umwandlung des Chlorals in Metachloral bezügliche Thatsachen von H. Byasson (*Compt. rend.* 91, 1071). Der bekannte freiwillige Uebergang des flüssigen Chlorals in das feste unlösliche Metachloral beruht nach Verfasser auf der durch wiederholte Destillation nicht zu entfernenden Anwesenheit von Spuren von Schwefelsäure. Diese Schwefelsäurespuren können durch Schütteln des Chlorals mit 1 pCt. grob gepulvertem Aetsbaryt und abermalige Destillation beseitigt werden. Alsdann hält sich das Chloral beliebig lange unverändert. Verfasser hat auch reines Chloral, dann mit einer Spur Schwefelsäure und einer Spur Salzsäure versetztes

Chloral in geschlossenen Röhren liegen lassen. Das reine Chloral blieb unverändert, das mit Schwefelsäure versetzte wurde im Licht nach zwei Monaten, im Dunkeln nach fünf Monaten trübe und nach zwei Jahren war es fast vollständig in Metachloral verwandelt; das mit Salzsäure versetzte Chloral trübte sich im Licht nach 10 Monaten, im Dunkeln nach 17 Monaten und war nach zwei Jahren nur sehr unvollständig umgewandelt.

Pinner.

Zur Kenntniss der australischen Alstoniarinde von O. Hesse, (*Ann. Chem.* 205, 360). Die in diesen Berichten (XI, 2234) mitgetheilte wiederholte Untersuchung über die Alkaloide der Alstoniarinde ist von Hesse weiter geführt. Verfasser nennt jetzt die früher als Chlorogenin bezeichnete Base Alstonin, obwohl dieser Name von anderen Forschern (Palm, v. Müller und Rummel, Oberlin und Schlagdenhauffen) anderen Substanzen aus der Alstoniarinde, die aber nach Hesse keine chemischen Individuen gewesen sein sollen, gegeben worden sind. Die Trennung der verschiedenen Basen wurde in der Weise bewirkt, dass das weingeistige Extrakt der Rinde in Wasser gelöst, mit Natriumbicarbonat übersättigt, von einem braunen flockigen Niederschlag abfiltrirt und mit Petroleumäther ausgeschüttelt wurde. Im Petroleumäther lösen sich Porphyrin und andere Basen, während Alstonin in der wässrigen Lösung zurückbleibt und nach Zusatz von Natronlauge mit Chloroform ausgeschüttelt werden kann. Der Chloroformlösung wird die Base durch sehr verdünnte Essigsäure entzogen, die saure Lösung mit Thierkohle behandelt, wodurch ein erheblicher Theil des Alstonins, welches auf die Kohle sich niederschlägt, verloren geht, alsdann die Base mit Natronlauge gefällt, durch Decantation ausgewaschen und auf Fliesspapier getrocknet.

Das Alstonin, $C_{21}H_{20}N_2O_4$, ist eine braune amorphe Masse, die im Exsiccator sich noch dunkler färbt und beim Trocknen in dickeren Schichten zu einer schwarzbraunen Masse zusammenbackt. Es enthält lufttrocken $3\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, wird bei 120° wasserfrei, ist frisch gefällt leicht in Chloroform und Alkohol, sehr schwer in Aether löslich, schmilzt als Hydrat unter 100° , wasserfrei jedoch erst gegen 195° und ist eine starke Base.

Das Porphyrin $C_{21}H_{25}N_3O_2$, welches in der oben erwähnten Petroleumätherlösung sich befindet, wird demselben neben den anderen Substanzen durch verdünnten Essig entzogen, daraus mit Ammoniak gefällt, in Aether gelöst, mit Thierkohle behandelt, wodurch eine als Porphyrosin bezeichnete Verbindung (welche der Kohle durch Essig entzogen werden kann und denselben purpurroth färbt) entfernt wird, aus der ätherischen Lösung alsdann mit Essig ausgeschüttelt und mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird mit wenig Ligroin gekocht, die erkaltete und filtrirte Lösung verdunstet, der Rückstand nochmals

in essigsaurer Lösung mit Kohle behandelt und schliesslich die Base gefällt. Sie ist weiss, amorph, leicht löslich in Weingeist, Aether, Chloroform, schmilzt bei 97° , zeigt in weingeistiger Lösung nach dem Verdünnen mit vielem Wasser schwach blaue, in saurer Lösung starke Fluorescenz, wird von molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure mit Purpurfarbe, von chromsäurehaltiger Schwefelsäure mit grünlichblauer, allmählich gelbgrün werdender Farbe, von concentrirter Salpetersäure mit Purpurfarbe gelöst. Analysirt wurden die Base und ihr Platinsalz $(C_{21}H_{25}N_3O_2)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 4H_2O$. — Bei der Behandlung des Porphyrins mit Ligroin bleibt ungelöst ein Substanzgemenge, aus welchem durch Neutralisiren der heissen weingeistigen Lösung mit Schwefelsäure eine Base, Alstonidin isolirt wurde. Dasselbe aus dem Sulfat abgeschieden, bildet farblose concentrisch gruppirte Nadeln, ist leicht in Weingeist, Aether, Chloroform löslich, fluorescirt in saurer Lösung intensiv blau, schmilzt bei 181° , wird durch concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure ohne Färbung gelöst (durch Kaliumbichromat enthaltende Schwefelsäure mit vorübergehend blau-grüner Farbe). Sein Sulfat bildet farblose Nadeln, auch das Chlor- und Jodhydrat und Sulfocyanat krystallisiren. Ausser dem Alstonidin scheinen nach Hesse noch andere Basen in der Alstoniarinde enthalten zu sein.

Pianer.

Untersuchungen über die Constitution einiger Chinaalkaloide von O. Hesse (*Ann. Chem.* 205, 315). Um die Frage über das Vorhandensein von Hydroxylgruppen in den hauptsächlichsten Chinaalkaloiden zu entscheiden, hat Hr. Hesse mit Erfolg versucht, die Acetylgruppe in die Alkaloide einzuführen, ohne dadurch tiefgreifendere Veränderungen in der Constitution der Basen zu bewirken. Man erwärmt die freien Alkaloide oder deren neutrale Chlorhydrate oder Sulfate mit Essigsäureanhydrid auf $60-80^{\circ}$ mehrere Stunden lang, dampft unter Zusatz von etwas Wasser bei gelinder Wärme ab, löst den amorphen Rückstand in Wasser, fügt Ammoniak in kleinem Ueberschuss hinzu und schüttelt mit Aether aus. Mit Ausnahme des Acetylchinins sind diese Acetylverbindungen amorph, ertragen 100° ohne Zersetzung zu erleiden und liefern bei der Verseifung, die schon durch längere Berührung mit Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, die ursprünglichen Basen. Die Chinin- und Conchininverbindung zeigen in Lösung in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure blaue Fluorescenz und geben auch mit Chlor und Ammoniak die bekannte Grünfärbung. Die weingeistigen Lösungen aller Acetylverbindungen reagiren alkalisch und schmecken intensiv bitter.

Acetylchinin, $C_{20}H_{23}N_2O_2 \cdot C_2H_3O$, bildet farblose, glänzende Prismen, schmilzt bei 108° , erstarrt krystallinisch, ist leicht in Weingeist und Chloroform, schwieriger in Aether löslich und besitzt in 97proc. weingeistiger Lösung bei 15° für $p = 2$ das Rotationsver-

mögen $[\alpha]_D = -54.3^\circ$, für dieselbe Menge in Wasser + 3HCl gelöst, $[\alpha]_D = -114.8^\circ$. Das Platindoppelsalz, $C_{20}H_{23}N_2O_2 \cdot C_2H_3O \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$, ist ein dunkelgelber, amorpher, das Goldsalz, $C_{20}H_{23}N_2O_2 \cdot C_2H_3O \cdot 2HAuCl_4 + H_2O$, ein feurig gelber, flockiger, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag.

Acetylconchinin, $C_{20}H_{23}N_2O_2 \cdot C_2H_3O_2$, ist amorph und leichter in Aether löslich. Sein Rotationsvermögen ist unter denselben Bedingungen $(\alpha)_D = +127.6^\circ$ und $+158.6^\circ$. Das Platindoppelsalz, $C_{20}H_{23}N_2O_2 \cdot C_2H_3O \cdot H_2PtCl_6 + 3H_2O$, ist ein amorpher, bald krystallinisch werdender, das Goldsalz, $C_{20}H_{23}N_2O_2 \cdot C_2H_3O \cdot 2HAuCl_4 + 2H_2O$, ein gelber, amorpher Niederschlag.

Acetylcinchonidin, $C_{19}H_{21}N_2O \cdot C_2H_3O$, ist eine spröde, bei 42° schmelzende Masse, sehr leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, wenig in Wasser löslich. Sein Rotationsvermögen ist (unter oben erwähnten Bedingungen) -38.4° , resp. -81.3° . Das Platinsalz, $C_{19}H_{21}N_2O \cdot C_2H_3O \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$, ist ein gelber flockiger Niederschlag, der sich bald in orangerothe Krystallwarzen umsetzt, das Goldsalz $C_{19}H_{21}N_2O \cdot C_2H_3O \cdot 2HAuCl_4 + H_2O$ ist ein gelber amorpher Niederschlag.

Acetylhomocinchonidin, $C_{19}H_{21}N_2O \cdot C_2H_3O$, gleicht vollkommen der vorhergehenden Verbindung. Rotation $[\alpha]_D = -34.0^\circ$, resp. -72.5° . Das Platinsalz, $C_{21}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$, ist ein orangegelber, amorpher, allmählich in dunkelorangefarbene Krystalle sich umsetzender Niederschlag; das Goldsalz, $C_{21}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HAuCl_4 + H_2O$ ist ein gelber, amorpher Niederschlag.

Acetylcinchonin, $C_{19}H_{21}N_2O \cdot C_2H_3O$, ist leicht in Weingeist, Aether, Chloroform löslich und schmilzt bei niederer Temperatur. Rotation $= +114^\circ$, resp. $+139.5^\circ$. Das Platinsalz bildet orangerothe Krystalle mit 1 Mol. Wasser, das Goldsalz ist amorph und enthält auch 1 Mol. Wasser.

Hr. Hesse hat ferner die von Zorn (*Journ. pr. Chem.* [2], 8, 279) studirte Einwirkung concentrirtester Salzsäure auf die Chinaalkaloide, wobei Hydroxyl durch Chlor ausgetauscht werden sollte, ebenfalls untersucht. Da jedoch zu erwarten war, dass durch die concentrirte Säure neben einer bereits vermutheten Umlagerung bewirkt würde, so wurde, um beide Reaktionen gesondert stattfinden zu lassen, zunächst der Einfluss verdünnter Säure studirt. Erhitzt man ein Chinaalkaloïd mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1.125 6—10 Stunden auf $140-150^\circ$, so findet eine Umlagerung der betreffenden Alkaloïde statt und bei Chinin und Conchinin spaltet sich zugleich Chlormethyl ab. Die entstehenden Verbindungen bezeichnet Hesse als Apoverbindungen.

Apochinin, $C_{19}H_{22}N_2O_2$, wird nach erfolgter Reaktion aus der mit Wasser verdünnten Lösung durch Ammoniak als gelblich weisser

und nach Entfärbung in essigsaurer Lösung mit Thierkohle als weisser, völlig amorpher Niederschlag erhalten. Es schmeckt bitter, ist leicht in Aether, Weingeist und Chloroform löslich, schmilzt unter Braunfärbung bei 160° , besitzt in saurer schwefelsaurer Lösung keine Fluorescenz, giebt aber mit Chlor und Ammoniak schwach grüngelbe Färbung und zeigt die Rotation -178.1° , resp. $(+3\text{HCl}) -246.6^{\circ}$. Lufttrocken enthält es 2 Mol. Wasser. Es neutralisirt vollkommen die Säuren, doch besitzen seine Salze wenig Neigung zur Krystallisation. Das Chlorhydrat ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, das Tartrat ist leicht löslich in Wasser und entsteht erst auf Zusatz von viel Seignettesalz zur Chlorhydratlösung als Oel, das Platinsalz $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$, ist ein gelber flockiger, wenig in kaltem Wasser, ziemlich leicht in verdünnter Salzsäure löslicher Niederschlag, das Goldsalz ist ein röthlich gelbes Harz.

Apoconchinin, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ist ein weisses amorphes Pulver, leicht löslich in Weingeist und Aether, giebt mit Chlor und Ammoniak deutlich grüne Färbung, schmilzt bei 137° und besitzt das Rotationsvermögen $+155.3^{\circ}$, resp. $+216.5^{\circ}$. Das Chlorhydrat krystallisirt in Nadeln und ist in Wasser und Salzsäure leicht löslich. Mit Jodkalium und Rhodankalium giebt es harzige Fällungen. Das Platinsalz $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ ist ein gelber, amorpher Niederschlag.

Apocinchonidin, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$, entsteht sowohl aus Homocinchonidin wie aus Cinchonidin (in letzterem Falle entsteht bei nur sechsstündigem Erhitzen zugleich etwas β -Cinchonidin, welches durch verdünnten kochenden Alkohol dem Apocinchonidin entzogen und nach Umwandlung in das Chlorhydrat mit Seignettesalz als Tartrat gefällt wird). Das Apocinchonidin ist in mässig verdünntem Alkohol äusserst schwer löslich und krystallisirt aus starkem Alkohol in kleinen glänzenden Blättchen, löst sich auch schwer in Aether und Chloroform, schmilzt bei 225° unter Dunkelfärbung und besitzt das Rotationsvermögen $p = 0.8$, $t = 15^{\circ}$, in 97proc. weingeistiger Lösung $[\alpha]_D = -129.2^{\circ}$, in Wasser $+3\text{HCl}$ gelöst $= -160.3^{\circ}$. In verdünnten Säuren ist es leicht löslich und wird daraus durch Ammoniak zunächst amorph niedergeschlagen, wird aber bald krystallinisch. Seine Lösungen schmecken stark bitter. Das Chlorhydrat und das Sulfat, auch das Tartrat sind leicht löslich, das Platinsalz $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ ist ein flockiger, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag.

Das erwähnte β -Cinchonidin, von welchem nie mehr als circa 5 pCt. erhalten werden, gleicht dem Cinchonidin, schmilzt unter Braunfärbung bei $206-207^{\circ}$, besitzt ebenso starkes Rotationsvermögen wie Cinchonidin und bildet ein sehr schwer lösliches Tartrat in farblosen Prismen. Das Sulfat bildet zarte weisse Prismen und ist ähnlich aber

bedeutend leichter löslich als das Homocinchonidinsalz; das Chlorhydrat hinterbleibt zunächst amorph, verwandelt sich jedoch allmählich in octaëdrische Krystalle, das Platinsalz $C_{19}H_{22}N_2O \cdot H_2PtCl_6 + H_2O$ ist ein dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag.

Apocinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$, entsteht neben Diapocinchonin. Die Trennung beider geschah in der Weise, dass der Röhreninhalt nahezu mit Ammoniak neutralisirt, das gleiche Volum Alkohol zugegeben, zum Kochen erhitzt und mit überschüssigem Ammoniak versetzt wurde. Das Apocinchonin fällt aus und wird mit verdünntem Weingeist gewaschen und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Es bildet farblose, bei 209° schmelzende Prismen, ist sehr schwer in Aether und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol löslich, schmeckt bitter und hat das Rotationsvermögen für $p = 1$ in 97 proc. Weingeist bei $15^\circ = +160^\circ$, für $p = 2$ in Wasser $+ 3HCl = +212.3^\circ$. In 1 Molekül Schwefelsäure gelöst und abgedampft giebt es einen Rückstand, der bei 120° braun wird, jedoch erst bei $130-140^\circ$ in das amorphe und amorphe Salze bildende Apocinchonin verwandelt. Das salzsaure Apocinchonin bildet seidenglänzende, in Wasser und Weingeist sehr leicht lösliche Nadeln, das Platinsalz ist ein amorpher, dunkelgelber Niederschlag, der 2 Mol. Wasser enthält, das neutrale Sulfat bildet zarte weisse Nadelsterne und ist wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Weingeist und Chloroform löslich.

Diapocinchonin, $C_{38}H_{44}N_4O_2$, welches in der alkoholischen Mutterlauge des Apocinchonins bleibt, wird durch Neutralisiren der Lösung mit Salzsäure, Verjagen des Alkohols, Uebersättigen des Rückstandes mit Ammoniak und Ausschütteln mit Aether gewonnen. Es hinterbleibt als blassgelbe spröde Masse, ist leicht in Aether, Alkohol und Chloroform löslich und besitzt das Rotationsvermögen für $p = 2$ in 97 proc. Alkohol $+ 20^\circ$, in Wasser $+ 3HCl = +23.6^\circ$. Es bildet saure und neutrale Salze. Das neutrale Oxalat ist amorph und leicht in Chloroform löslich, das Chlorhydrat ist amorph und leicht in Wasser löslich, das Platinsalz $C_{38}H_{44}N_4O_2 \cdot 2H_2PtCl_6 + 4H_2O$ und das Goldsalz $C_{38}H_{44}N_4O_2 \cdot 4HAuCl_4 + 2H_2O$ sind gelbe amorphe Niederschläge, das Diapocinchonin entsteht aus dem Apocinchonin beim andauernden Erhitzen desselben mit Salzsäure.

Durch Erwärmen der erwähnten Apobasen mit Essigsäureanhydrid auf $60-70^\circ$, Verdampfen der mit etwas Wasser vermischten Lösung bei derselben Temperatur, Aufnehmen des Rückstandes in kaltem Wasser, Fällen mit Ammoniak und Ausschütteln mit Aether, wurden die Acetylverbindungen der Apobasen als amorphe, gelbliche Massen gewonnen. Dieselben sind leicht in Aether, Chloroform, Alkohol löslich, schmecken bitter und reagiren schwach basisch. Die aus Apocinchonin und Apoconchinin dargestellten Verbindungen enthalten zwei Acetylgruppen und zeigen in saurer schwefelsaurer Lösung

und gegen Chlor und Ammoniak die Chininreaktion. Durch weingeistige Kalilauge werden alle leicht verseift.

Diacetylapochinin, $C_{19}H_{20}N_2O_2(C_2H_5O)_2$, besitzt das Rotationsvermögen $p = 2$, $t = 15^\circ$ in 97 proc. Alkohol $= -61.8^\circ$, in Wasser $+3HCl = -107.5^\circ$. Das Platinsalz $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$ ist ein gelber amorpher, bald krystallinisch werdender, das Goldsalz ein gelber, amorpher, schnell zusammenbackender Niederschlag.

Diacetylapoconchinin, $C_{19}H_{20}N_2O_2(C_2H_5O)_2$, hat das Rotationsvermögen $+40.4^\circ$, resp. $+78.4^\circ$. Es schmilzt bei 60° . Das Platinsalz $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$ ist ein gelber, amorpher, bald krystallinisch werdender Niederschlag.

Acetylapocinchonidin, $C_{19}H_{21}N_2O \cdot C_2H_5O$, hat das Rotationsvermögen -61.8° , resp. -87.9° . Das Platinsalz $C_{21}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$ wird allmählich krystallinisch, das Goldsalz $C_{21}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HAuCl_4 + H_2O$ ist amorph.

Acetylapocinchonin $C_{19}H_{21}N_2O \cdot C_2H_5O$ hat das Rotationsvermögen $+71.4^\circ$, resp. $+97.9^\circ$. Das Platinsalz $C_{21}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$ ist amorph.

Diacetyldiapocinchonin $C_{38}H_{42}N_4O_2 \cdot (C_2H_5O)_2$ ist in weingeistiger Lösung anscheinend optisch inaktiv, in Wasser $+3HCl$ gelöst ist sein Drehungsvermögen $= +26.1^\circ$. Das Platinsalz $C_{42}H_{48}N_4O_4 \cdot 2H_2PtCl_6 + 4H_2O$ und das Goldsalz $C_{42}H_{48}N_4O_4 \cdot 4HAuCl_4 + 2H_2O$ sind amorph.

Werden die erwähnten Apobasen mit bei -17° gesättigter Salzsäure 6 Stunden auf $140-150^\circ$ erhitzt, so verwandeln sie sich in Hydrochloradditionsprodukte, die auf 1 Mol. der Base 3 Mol. Salzsäure enthalten, auf Zusatz von Silbernitrat jedoch nur 2 Mol. Salzsäure abspalten und auf Zusatz von $\frac{1}{2}$ Volum Wasser meist sich ausscheiden. Das Diapocinchonin wird durch die hochconcentrirte Salzsäure nicht verändert. Dieselben Produkte werden auch direkt aus den Chininbasen mittelst der hochconcentrirten Säure erhalten, nur findet bei Chinin und Conchinin zugleich eine Abspaltung von Chlormethyl statt.

Hydrochlorapochinin, $C_{19}H_{23}ClN_2O_2$, wurde nach den Angaben von Zorn dargestellt. Aus dem salzsauren Salz wurde dann durch Auflösen desselben in lauwarmem Wasser und Fällen mit Ammoniak in geringem Ueberschuss die freie Base gewonnen. Dieselbe fällt in zarten, weissen Flocken nieder, enthält lufttrocken $2H_2O$, ist leicht in Weingeist, Aether, Chloroform löslich, zeigt in saurer, schwefelsaurer Lösung keine Fluorescenz und giebt mit Chlor und Ammoniak Gelbfärbung. Ihr Drehungsvermögen ist in weingeistiger Lösung $= -149.1^\circ$, in Wasser $+3HCl$ gelöst $= -245.7^\circ$. Das Chlorhydrat, $C_{19}H_{23}ClN_2O_2 \cdot 2HCl + 3H_2O$, bildet farblose Nadeln und ist sehr leicht in Wasser und Weingeist, schwer in

mässig verdünnter Salzsäure löslich. Das Platinsalz, $C_{19}H_{23}ClN_2O_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$, ist ein dunkelgelber, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag.

Hydrochlorapocochinin, $C_{19}H_{23}ClN_2O_2 + 2H_2O$, bildet zarte weisse Flocken, ist leicht in Weingeist und Aether, etwas in kochendem Wasser löslich, schmilzt bei 164° unter Braunfärbung, giebt mit Chlor und Ammoniak Gelbfärbung und besitzt das Rotationsvermögen $+203.7^\circ$, resp. $+258.4^\circ$. Das Chlorhydrat, $C_{19}H_{23}ClN_2O_2 \cdot 2HCl$, bildet wasserfreie, farblose, sechsseitige Blättchen, die ziemlich leicht in Wasser, sehr schwer in Weingeist und mässig starker Salzsäure sich lösen. Das Platinsalz, $C_{19}H_{23}ClN_2O_2 \cdot H_2PtCl_6 + 4H_2O$, ist ein flockiger Niederschlag, der sich schnell in stark glänzende orangefarbene Krystalle umsetzt.

Hydrochlorapocinchonidin, $C_{19}H_{23}ClN_2O$, entsteht aus Apocinchonidin, Cinchonidin, β -Cinchonidin und Homocinchonidin. Man dampft den Röhreninhalt in flachen Schalen ein, wobei bei einer gewissen Concentration die Lösung zu einer dichten Krystallmasse erstarrt, löst die Masse in verdünnter Schwefelsäure, giebt zur heissen Lösung das gleiche Volumen Weingeist und tropfenweise alkoholisches Ammoniak hinzu, bis die Lösung nur noch schwach sauer reagirt. Beim Abdampfen des Alkohols scheidet sich die Base in reinem Zustande aus und wird aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, während vorhandenes Apocinchonidin in Lösung bleibt. Es bildet farblose, seidenglänzende Blättchen, schmilzt bei 200° und ist schwer in Aether, Chloroform und Alkohol löslich. In Wasser $+3HCl$ gelöst ist sein Rotationsvermögen ($p = 2$, $t = 15^\circ$) $(\alpha)_D = -142.2^\circ$. Aus salzsaurer Lösung scheidet es sich durch Ammoniak oder Natronlauge anfangs amorph aus. Das saure Sulfat bildet zarte, ziemlich schwer in kaltem Wasser lösliche Nadelgruppen, das Dichlorhydrat, $C_{19}H_{23}ClN_2O \cdot 2HCl$, ist ziemlich hygroskopisch und leicht löslich, das Platinsalz, $C_{19}H_{23}ClN_2O \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$, ist ein dunkelgelber, amorpher Niederschlag.

Hydrochlorapocinchonin, $C_{19}H_{23}ClN_2O$. Zur Reinigung wird der Röhreninhalt durch Zusatz von $\frac{1}{2}$ Vol. Wasser gefällt, das niedergeschlagene salzsaure Salz aus salzsaurem Wasser umkrystallisirt und schliesslich in verdünntem heissem Alkohol gelöst und mit Ammoniak versetzt. Beim Erkalten scheidet sich die Base in weissen, wasserfreien, zarten Nadeln ab. Es ist schwer löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, schmilzt bei 197° , löst sich leicht in verdünnten Säuren und wird daraus durch Ammoniak oder Natronlauge zunächst flockig niedergeschlagen. Sein Drehungsvermögen ist für $p = 0.5$ in alkoholischer Lösung $= +205.4^\circ$, für $p = 2$ in Wasser $+3HCl$ gelöst $= 208^\circ$. Das Chlorhydrat, $C_{19}H_{23}ClN_2O \cdot 2HCl$, bildet wasserfreie

glänzende, farblose, sechseckige Prismen, das Platinsalz, $C_{19}H_{23}ClN_2O \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$, ist ein dunkelgelber, amorpher Niederschlag.

Endlich wurden durch Digeriren dieser Hydrochlorapobasen mit Essigsäureanhydrid bei $60 - 80^\circ$ die Acetylverbindungen dargestellt. So wurden erhalten: Diacetylhydrochlorapochinin, $C_{19}H_{21}ClN_2O_2(C_2H_3O)_2$, farblose, bei 184° schmelzende Prismen, leicht löslich in Weingeist und Chloroform, schwer in Aether. In verdünnter Schwefelsäure leicht und ohne Fluorescenz löslich, wird es durch Ammoniak und Natronlauge daraus flockig gefällt, löst sich aber in überschüssiger Natronlauge ziemlich leicht auf. Es ist linksdrehend. Das Platinsalz, $C_{23}H_{27}ClN_2O_4 \cdot H_2PtCl_6 + H_2O$, ist ein gelber flockiger, schnell krystallinisch werdender Niederschlag.

Diacetylhydrochlorapochinin, $C_{19}H_{21}ClN_2O_2(C_2H_3O)_2$, bildet farblose, rhombische Blättchen, schmilzt bei 168° , ist schwer in Aether, leicht in Alkohol und Chloroform löslich, zeigt nicht die Chininreaktionen und besitzt in Wasser $+3HCl$ gelöst für $p = 2$ das Rotationsvermögen $+94.6^\circ$. Das Platinsalz, $C_{23}H_{27}ClN_2O_4 \cdot H_2PtCl_6 + 3H_2O$, ist ein gelber, flockiger Niederschlag.

Acetylhydrochlorapocinchonidin, $C_{19}H_{22}ClN_2O \cdot C_2H_3O$, bildet weisse, glänzende, bei 150° schmelzende Prismen, ist ziemlich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform löslich, sehr leicht in verdünnten Säuren. Durch Ammoniak ist es aus saurer Lösung flockig fällbar, löst sich aber erheblich im überschüssigen Ammoniak auf. Sein Rotationsvermögen ist für $p = 2$, in Wasser $+3HCl$ gelöst -54.3° . Das Platinsalz, $C_{21}H_{25}ClN_2O_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$, ist ein dunkelgelber amorpher, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag.

Acetylhydrochlorapocinchonin, $C_{19}H_{22}ClN_2O \cdot C_2H_3O$, ist ein Firniss, leicht in Aether, Alkohol, Chloroform löslich, wird aus saurer Lösung harzig gefällt und besitzt das Rotationsvermögen für $p = 2$ in 97proc. Alkohol gelöst $(\alpha)_D = +108^\circ$, in Wasser $+3HCl$ gelöst $= +118.8^\circ$. Das Platinsalz ist ein dunkelgelber flockiger Niederschlag.

Auf die theoretischen Bemerkungen am Schlusse der Abhandlung muss verwiesen werden.

Pinner.

Ueber Propionylchinin von O. Hesse (*Ann. Chem.* 205, 358). Durch mehrstündiges Digeriren von Chininchlorhydrat mit Propionsäureanhydrid bei $60 - 90^\circ$ wurde Propionylchinin, $C_{20}H_{23}N_2O_2 \cdot C_3H_5O$, dargestellt. Die Lösung wird nach Zusatz von etwas Wasser abgedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, mit Ammoniak in geringem Ueberschuss gefällt, mit Aether ausgeschüttelt und die nach dem Verdunsten des Aethers erhaltenen Krystalle von einer zähen Masse durch Filtrirpapier, welches von Zeit zu Zeit mit wenig Aether befeuchtet wird, befreit. Es bildet grosse, farblose, rhombische, sechseckige Prismen, schmilzt bei 129° , ist ziemlich leicht

in Aether und Alkohol, leicht in Chloroform, sehr schwer in Wasser löslich, giebt mit Chlor und Ammoniak Grünfärbung, zeigt in saurer schwefelsaurer Lösung blaue Fluorescenz und besitzt das Drehungsvermögen für $p = 2$ in Wasser $+ 3 \text{ HCl}$ gelöst $(\alpha)_D = -108.8^\circ$. Das Platinsalz, $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, ist ein dunkelgelber, amorpher Niederschlag, der sich schnell in dunkelorange-farbene Prismen umlagert. Das Goldsalz, $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HAuCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, ist ein gelber amorpher, bald krystallinisch werdender Niederschlag.

Pinner.

Ueber die Oxydationsprodukte der Cholalsäure von P. T. Clève (*Compt. rend.* 91, 1073). Verfasser hat cholalsaures Natrium der Oxydation mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung unterworfen und dabei keine Spur von fetten Säuren erhalten. Neben Oxalsäure, deren Bildung einer secundären Reaktion zuzuschreiben ist, entsteht eine amorphe Substanz, aus welcher kleine, glänzende, rhombische Krystalle gewonnen wurden von der Zusammensetzung $\text{C}_{50}\text{H}_{70}\text{O}_{17} + 4\text{H}_2\text{O}$. Diese Verbindung wird bei 100° wasserfrei und bildet Salze von der Formel $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{R}_2\text{O}_9$ und $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{R}_3\text{O}_9$, so dass sie als Anhydrid einer dreibasischen Säure aufgefasst werden muss. Bei fortgesetzter Oxydation erhält man ausser diesem Anhydrid beträchtliche Mengen von Oxalsäure und eine in Wasser und Weingeist sehr leicht lösliche Säure, deren Silbersalz $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{Ag}_3\text{O}_{12}$ zusammengesetzt zu sein scheint.

Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure hat Verfasser ebenfalls nur das Anhydrid, $\text{C}_{50}\text{H}_{70}\text{O}_{17}$, und eine in feinen Nadeln krystallisirende Säure, die nicht in reinem Zustande gewonnen werden konnte, erhalten. Für die von Tappeiner beschriebene Cholansäure schlägt Verfasser die Formel $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_7$ vor und betrachtet sie als dreibasische Säure.

Pinner.

Physiologische Chemie.

Zur Geschichte der Oxydationen im Thierkörper, von M. Nencki (*Journ. pr. Chem.* N. F. 23, 87). Verfasser erwidert auf die Entgegnung von Baumann und Preusse¹⁾, er sei der Meinung, dass die Betrachtungen von Hoppe-Seyler über die Activirung des Sauerstoffs durch nascirenden Wasserstoff bei der Fäulniss u. s. w. nichts wesentlich neues enthielten, und dass die Angabe von Hoppe-Seyler, dass bei der Fäulniss die Bildung von freiem Wasser-

¹⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 4, 455.

stoffgas nur dort erfolgt, wo Sauerstoff nicht zugegen ist, nicht richtig sei; die Unrichtigkeit dieser Beobachtung Hoppe-Seylers leitet der Verfasser aus einem Versuche ab, bei welchem aus faulendem Pankreas (500 g Pankreas auf 1 L Wasser), trotzdem der Brei unter einer Atmosphäre von Sauerstoff sich befand und sogar von Zeit zu Zeit geschüttelt wurde, reichliche Mengen von Wasserstoff entwickelt wurden.

Dieser Versuch zeigt unter Anderem, dass Nencki allerdings den Verhältnissen, unter welchen die Activirung des Sauerstoffes in faulenden Flüssigkeiten erfolgt, keine Bedeutung beilegt. Auf der anderen Seite kommt der Verfasser zu dem Schlusse, dass die Arbeiten von Radziszewsky (*diese Berichte* XIII, 1742) von der höchsten Bedeutung für die weitere Forschung über die physiologische Oxydation seien; denn dieser habe zuerst nachgewiesen, dass fast alle in den Organismen vorkommenden und viele andere organische Verbindungen bei Gegenwart von Alkalien oder organischen Basen (und zwar auch solchen, deren Verbindungen im Organismus vorkommen, wie Neurin u. s. w.) an der Luft eine langsame Oxydation erleiden. Baumann.

Ueber die Veränderungen des Blutes bei Verbrennungen der Haut, von F. Hoppe-Seyler (*Zeitschr. physiol. Chem.* 5, 1). Mit Rücksicht auf die von Ponfick und v. Lesser vertretene Ansicht, dass nach Verbrennungen die ausgedehnte und plötzliche Veränderung rother Blutkörperchen zum Theil bedingende Ursache des rascher eintretenden Todes oder der schweren Symptome bei Genesenden sei, hat Hoppe-Seyler in zwei Fällen bei tödlichen Verbrennungen das Leichenblut untersucht. Die Bestimmung des Gehaltes der Blutkörperchen und des Plasma an Hämoglobin wurde nach einer vom Verfasser angegebenen colorimetrischen Methode ausgeführt. Im ersten Falle gehörten 97.6 pCt. des gesammten Blutfarbstoffes den Blutkörperchen an, während höchstens 2.4 pCt. desselben im Serum gelöst waren; im zweiten Falle wurde die Farbstoffmenge im Serum zu 4.003 und 5.028 pro mille gefunden. Das Blut der Verbrannten enthielt ausser dem gelösten Hämoglobin keine erkennbare andere Zerfallstoffe; es nahm wie normales Blut Sauerstoff leicht und reichlich auf. Aus dem geringen Farbstoffgehalt des Blutserums ergibt sich, dass die Menge der zerstörten Blutkörperchen selbst bei sehr bedeutender, aber nicht lange anhaltender Verbrennung, die sicher zum Tode geführt, eine sehr geringe sein kann. Der durch die Zerstörung der Blutkörperchen in diesen Fällen bewirkte Blutverlust ist so unbedeutend, dass ohne allen Schaden eine zehnmal so grosse Blutentziehung durch die Ader von einem gesunden erwachsenen Menschen ertragen werden könnte. In einem Falle wurde der Harn untersucht, welcher von der Verbrennung bis zum Tode entleert wurde; er enthielt nur Methämoglobin gelöst, keine Blutkörperchen, Spuren von

Urobilin und 1 pro mille Albuminstoffe. Der gesammte Harn enthielt nicht mehr Methämoglobin, als höchstens 0.3 g Hämoglobin entsprach, oder einem Blutverlust von ca. 2.14 g Blut gleichkommt. Bezüglich einer Kritik der Arbeit von v. Lesser ist das Original nachzusehen.

Baumann.

Ueber die elementare Zusammensetzung des Glycogens von E. Külz und A. Borntäger. (Separatabdruck, *Pflüger's Archiv* XXIV, 19—27.) Frühere Arbeiten haben bis jetzt noch zu keiner allseitig anerkannten Formel für das Glycogen geführt: Pelouze giebt sie zu $C_{12}H_{12}O_{12}$, Kekulé zu $C_{12}H_{10}O_{10}$, Loeschner zu $C_{12}H_{12}O_{12} + 2Aq$, Bizio zu $C_{12}H_{22}O_{11}$, Böhm und Hoffmann zu $11(C_6H_{10}O_5) + H_2O$ an. Auf Grund einer langen Reihe von Elementaruntersuchungen von Glycogen, welches nach der Brücke'schen Methode dargestellt war, berechnen Verfasser für Kohlenstoff 43.61 pCt., für Wasserstoff 6.45 pCt. als Mittelzahlen und entscheiden sich für die Formel $6(C_6H_{10}O_5) + H_2O$, welche von Nägeli für das Amylodextrin aufgestellt ist.

Preusse.

Ueber die Einwirkung von Mineralsäuren auf Glycogen von E. Külz und Borntäger. (Separatabdruck aus *Pflüger's Archiv* XXIV 28—41).

Die allgemeine Annahme, dass Glycogen durch Kochen mit verdünnter Schwefel- resp. Salzsäure in Traubenzucker übergeht, wird durch genaue Untersuchung des auf diese Weise gewonnenen Zuckers bestätigt. Die auf dies Verfahren gegründete quantitative Bestimmung des Glycogens giebt zwar annähernd richtige Resultate, die einzelnen Werthe aber zeigen unter einander Abweichungen bis zu 20 pCt. und mehr von der aus dem Glycogen berechneten Menge des Traubenzuckers. Es ist daher vorläufig nicht rätlich, diese indirekte Methode zur quantitativen Bestimmung des Glycogens zu benutzen. Die Umwandlung des Glycogens geschah durch Kochen mit Schwefelsäure nach den von Fresenius und Will (*Anleit. zur chem. Anal.* 1873, 375) und mit Salzsäure nach den von Sachsse (*chem. Centralbl.* 1877, 733) für Stärke angegebenen Verhältnissen, wobei die Sachsse'sche Vorschrift sich als die einfachere erwies.

Preusse.

Ueber einige im lebenden Thierorganismus aufgefundene Alkaloidkörper von P. Spica (*Gazz. chim.* X, 492—515). Bei einer Frau hatte in Folge Ablösens der Placenta während einer Extrauterinschwangerschaft im 8. Monat ein Bluterguss in die Unterleibshöhe und hierauf eitrige Degeneration stattgefunden. Von der so entstandenen Flüssigkeit waren während des Lebens der Frau, aber nach dem Tode des Foetus 30—35 g abgezapft und dem Verfasser zur Untersuchung übergeben worden, während die nach dem Tode in der Bauchhöhle angefundene Hauptmenge von etwa 5 Liter nicht zur Untersuchung

gelangte. Jene 30 g Flüssigkeit wurden nach dem Verfahren von Dragendorff auf Alkaloide geprüft.

Nachdem die trübe Flüssigkeit unter Anwendung von 10 pCt. verdünnter Schwefelsäure bei 40—50° filtrirt und dann zu Syrupdicke eingedampft war, wurde der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, dieser wieder verdampft, der Rückstand mit Benzol behandelt, in welches saure Körper von reducirenden Eigenschaften übergingen, und nach dem Uebersättigen mit Ammoniak nacheinander mit Benzol, Chloroform und Amylalkohol ausgeschüttelt. Der hiernach bleibende Rückstand wurde im Wasserbad unter Zusatz von gepulvertem Glas verdampft und mit Chloroform erschöpft. Die so erhaltenen Auszüge besaßen nachstehende Eigenschaften:

1) In Benzol waren mindestens zwei Körper übergegangen, deren einer durch Aether der sauren Lösung entzogen werden konnte und kein Alkaloid zu sein schien. In Lösung blieb dann ein Gemenge von Alkaloiden, von denen eins flüchtig war. Dieses Basengemenge lieferte ein krystallisirbares salzsaures Salz, welches sich aus concentrirter Lösung ausschied und an der Luft violett wurde und ein leichter lösliches, welches nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Die neutrale Lösung des Salzgemenges wurde durch Jodjodkalium im Ueberschuss rothbraun amorph gefällt. Der Niederschlag ging im Zeitraum von 24 Stunden theilweise in büdel-förmig geordnete Nadeln über. Phosphormolybdänsäure gab einen reichlichen Niederschlag von mikroskopischen isolirten Prismen und Sphärokrystallen, welche sich in Ammoniak mit kaum bemerkbarer Blaufärbung lösten. Quecksilberkaliumjodid gab eine geringe gelbe, Quecksilberchlorid erst nach einiger Zeit amorphe mit Krystallen gemengte Fällung. Schwefelsäure gab fast farblose Lösung, welche aber auf Zusatz von Kaliumbichromat smaragdgrün wurde.

2) In Chloroform ging eine ölige Base über, deren krystallinisches Chlorhydrat durch Quecksilberchlorid sogleich amorph weisslich, durch Jodquecksilberjodkalium weissgelblich, dauernd käsig amorph gefällt wurde. Die Lösung in Schwefelsäure nahm auf Zusatz von Kaliumbichromat eine rothgelbe Farbe an.

3) Durch Amylalkohol wurde eine Base gelöst, deren Eigenschaften der vorhergehenden im Allgemeinen ähnlich waren. Doch gab die schwefelsaure Lösung nach 24 Stunden mit Kaliumbichromat grün-blaue Färbung, Jodquecksilberjodkalium weissröthlichen amorph, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag, Jodjodkalium im Ueberschuss zum Theil flockigen, zum Theil pulverigen, rothbraunen Niederschlag, welcher nach 24 Stunden gelb wurde.

4) Aus dem mit Glaspulver verdampften Rückstand zog Chloroform eine basische amorphe Masse aus, welche sich den allgemeinen Alkaloidreagentien gegenüber ähnlich verhielt wie 3, jedoch gab Jod-

jodkalium ziegelrothen Niederschlag, im Ueberschuss des Reagens zum Theil löslich, Schwefelsäure mit chromsaurem Kali anfangs gelbrothe Färbung, welche nach 2 Stunden gelbgrün, nach 2 Tagen smaragdgrün wurde, Quecksilberjodidjodkalium dauernd käsiger amorph, röthlich-weissen, in kalter Salzsäure etwas löslichen Niederschlag.

Alle vier Basen erwiesen sich giftig, und zwar war die Wirkung von 1—3 nur unbedeutend, diejenige von 4 dagegen sehr energisch. Die Frösche, welchen von 4 unter die Haut gespritzt worden war, zeigten eine etwas vermehrte Respirationsthätigkeit und blieben ohne willkürliche Bewegung bei erweiterter Pupille sitzen, bis sie nach Verlauf von 40 Minuten starben. Die Herzbewegungen dauerten bei denselben noch 30 Minuten nach dem Tode fort. Das Alkaloïd 4 hatte demnach, was die physiologische Wirkung anbetrifft, viel mit dem Curarin gemein. Dies ist hervorzuheben, weil dieses Gift im vorkommenden Falle weniger an seinen chemischen Reaktionen, von denen nur die Reaktion mit Schwefelsäure und dieser in Verbindung mit chromsaurem Kali charakteristisch ist, als an seinen physiologischen Wirkungen zu erkennen sein würde. Im vorliegenden Falle war freilich die Anwesenheit von Curarin ausgeschlossen, während in einem gerichtlichen Fall durch das Vorkommen des hier angetroffenen Alkaloïdes leicht auf Vergiftung mit Curarin geschlossen werden könnte. Auch in anderer Beziehung ist diese Abhandlung lehrreich: G. Bergeron und L'Hote (*diese Berichte* XIII, 2006) haben darauf aufmerksam gemacht, dass der Amylalkohol eine narkotische Wirkung auf Frösche besitzt, daher im Verfahren von Stas zur Aufsuchung des Morphins durch Aether zu ersetzen sei. Die Wirkungslosigkeit des Amylalkoholäuszugs im vorliegenden Falle zeigt jedoch, dass man nicht nöthig hat, den Amylalkohol zu verbannen. Allerdings wird man für physiologische Versuche den Amylalkoholäuszug durch Ausschütteln mit saurem Wasser und Ausschütteln des letzteren mit Benzol und mit Aether reinigen müssen, wie hier gethan worden ist, nicht aber den rohen Abdampfrückstand des Amylalkohols, oder gar die saure mit dem Alkohol gesättigte Ausschüttelung desselben zu Subcutaninjectionen verwenden dürfen.

Mylius.

Analytische Chemie.

Ueber die Brauchbarkeit des Azotometers für agriculturchemische Untersuchungen von A. Morgen (*Zeitschr. analyt. Chem.* 20, 37). Die Bestimmung des in Ammoniakform vorhandenen Stickstoffs nach der von Knop angegebenen, von Wagner und

Dietrich modificirten Methode durch Zersetzung mit bromirter Natronlauge in dem Azotometer benannten Apparat, liefert bekanntlich nur dann gute Resultate, wenn man Substanzen analysirt, welche nur Ammoniakverbindungen enthalten, dagegen frei von gewissen organischen Stickstoffverbindungen sind. Aus Harnstoff, amidartigen Verbindungen und Alkaloiden wird nach Hüfner (*Journ. pr. Chem.* (2) 3, 1) durch Einwirkung der bromirten Natronlauge der Stickstoff ebenfalls mehr oder weniger vollständig frei gemacht. Die Arbeiten von Schulze (*Zeitschr. anal. Chemie* 17, 172) und Pagel (*Zeitschr. anal. Chemie* 15, 282) zeigen, dass die Methode auch für Bestimmung des in Ammoniakform in Pflanzensäften vorhandenen Stickstoffs nicht brauchbar ist. Auch nach der Behandlung derselben mit Mineralsäuren können nach Mittheilungen von E. Schulze (*Landwirthsch. Versuchsst.* 21, 75) ausser Ammoniakverbindungen noch Substanzen darin vorhanden sein, welche durch bromirte Natronlauge eine Zersetzung unter Gasentwicklung erleiden.

Im Anschluss an diese Beobachtungen ist nun untersucht worden, in wie weit das Azotometer für die agricultur-chemische Analyse, speciell für die bei der Amidbestimmung (in Kartoffeln und Futterrüben) in Frage kommende Bestimmung des abgespaltenen Ammoniaks Verwendung finden kann. Die Untersuchung hat zu folgendem Resultat geführt:

In reinen Lösungen von Ammoniaksalzen giebt die Bestimmung des Stickstoffs mittelst des Azotometers gute Resultate.

Zur Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in Lösungen, welche ausser den Ammoniakverbindungen organische Stickstoffverbindungen enthalten, wie Eiweissstoffe, Amide, Peptone, Fermente, Glycoside, ist die Methode völlig unbrauchbar, indem auch diese Körper durch bromirte Natronlauge unter Gasentwicklung zersetzt werden. Enthalten die Ammoniaksalzlösungen keine organischen stickstoffhaltigen Verbindungen, dagegen organische stickstofffreie Substanzen, so ist, wenn der Gehalt an letzteren nicht sehr bedeutend ist, die Methode anwendbar, im andern Falle (z. B. bei der Maische) können die Resultate wenigstens keinen Anspruch auf grosse Zuverlässigkeit machen.

Für die Bestimmung des durch Zersetzung amidartiger Verbindungen durch Säuren erhaltenen sogenannten abgespaltenen Ammoniaks ist das Azotometer nicht brauchbar, da auch die Amidosäuren, sowie wahrscheinlich andere in diesen Flüssigkeiten noch vorhandene organische Stickstoffverbindungen durch bromirte Natronlauge unter Gasentwicklung zersetzt werden.

Ueber die Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure mittels Ammoniumcitrats von A. König (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 49). In Folge der von Fresenius, Neubauer und Luck

(*Zeitschr. anal. Chem.* 10, 149) angestellten Untersuchungen wird die Lösung von citronensaurem Ammoniak zur Bestimmung des zweibasich orthophosphorsauren Kalkes allgemein benutzt. Dabei sollen auf je 100 g einer Citratlösung von 1.09 spec. Gewicht, von Superphosphaten 2 g, von dem phosphorreicherem präcipitirten Kalk 1 g, von gemischten Düngern 5 g in Arbeit genommen werden. Brunner schreibt grössere Mengen vor, nämlich von Gemisch-Düngern 10 g, von Superphosphaten 5 g, von präcipitirtem Phosphat 2 g.

Solche Differenzen in den anzuwendenden Mengen sind aber unstatthaft. Aus Versuchen, welche mit präcipitirtem Kalkphosphat angestellt wurden, ergab sich, dass dieselbe Menge Citratlösung mit steigender Phosphorsäuremenge absolut mehr Phosphorsäure löst, relativ aber nimmt das Lösungsvermögen ab, der Gehalt der Lösung an Phosphorsäure wird, in Procenten ausgedrückt, immer geringer. Um übereinstimmende Resultate zu erlangen, müsste daher stets eine gleich grosse Menge von aufschliessbarem Phosphat auf die übliche Citratlösung verwendet werden. Da diese Bedingung nicht zu erfüllen ist, wird der Werth des citronensauren Ammoniaks als Reagens für die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure bedeutend herabgedrückt; man kann dasselbe aber bis zur Auffindung eines zweckmässiger wirkenden Lösungsmittels noch nicht entbehren. Unbedingt nöthig ist es aber, stets nach derselben Vorschrift zu arbeiten und ist dabei der von Fresenius empfohlenen vor der Brunner'schen der Vorzug zu geben.

Will.

Bestimmung der löslichen Phosphorsäure in Superphosphaten von S. Drewsen (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 54). Um die Richtigkeit der Ansicht zu prüfen, dass Superphosphate beim Erwärmen, wenn auch nur auf 100° C., ihre Zusammensetzung ändern, so dass ein Rückgang in der Löslichkeit stattfindet, wurde eine Anzahl von Versuchen angestellt, aus welchen hervorgeht, dass schon beim Trocknen der Proben im Wasserbad, noch mehr aber bei höherer Temperatur, sich etwas Pyrophosphorsäure bildet, welche bei der gewöhnlichen Fällungsmethode (Zusatz von molybdänsaurem Ammoniak, dann Salpetersäure und 6—8stündiger Ruhe an einem warmen Ort) nicht wieder vollständig in Orthophosphorsäure übergeführt wird. Man erhält auf diese Weise ein zu niedriges Resultat. Verfährt man aber so, dass man zunächst 15—20 Minuten mit Salpetersäure kocht und nachher das Ammoniummolybdat zusetzt, so ist nur ein ganz unbedeutender Rückgang der Löslichkeit zu bemerken.

Für Proben von Superphosphaten, welche nicht erwärmt waren, liefern beide Methoden gleiche Resultate. Da man aber bei der Analyse einer solchen Probe meist nicht weiss, ob dieselbe künstlich getrocknet ist, so ist das Kochen mit Salpetersäure vor Zusatz der Molybdänlösung stets nothwendig.

Will.

Bestimmung des Arsens als Magnesiumpyroarseniat von F. Reichelt (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 89). Die Bestimmung des Arsens als Pyroarseniat wurde bisher durch Glühen des Ammoniummagnesiumarseniats im Sauerstoffstrom ausgeführt. Einfacher gelingt sie, indem man die beim direkten Glühen stattfindende reducirende Wirkung des Ammoniaks durch Ueberführung desselben in Ammoniumnitrat beseitigt. Zu dem Zweck bringt man den trocknen Niederschlag auf ein Uhrglas, verbrennt das mit Ammoniumnitrat getränkte Filter für sich in einem Porzellantiegel, giebt dann den Niederschlag hinzu, befeuchtet mit einigen Tropfen Salpetersäure, trocknet im Wasserbad oder durch vorsichtiges Erhitzen, bis die Wasserdämpfe entwichen sind und glüht dann bei aufgelegtem Deckel etwa 10 Minuten lang. Die Resultate sind ganz genau. Will.

Bestimmung von Silicium und Titan in Roheisen und Stahl von Th. N. Drown und P. W. Schimer (*Chem. News* 42, 299). Die in den Transactions of the Amer. Institute of Mining Engineers mitgetheilte Methode der Bestimmung des Siliciums im Eisen (das Metall wird mit Salpetersäure behandelt und nach Beendigung der Reaktion mit Schwefelsäure abgedampft) hat sich in allen Fällen als empfehlenswerth erwiesen. Eine andere Methode ist die Behandlung des Metalls mit saurem schwefelsaurem Kali bei Rothgluth (25 g des Sulfats auf 1 g Eisen). Bei einiger Uebung (die Schmelze steigt leicht über) gelingt die Oxydation in 20—25 Minuten. Man löst hierauf in salzsäurehaltigem Wasser und filtrirt die rückständige Kieselsäure ab. Man kann in 45 Minuten ein genaues Resultat erhalten, doch ist die Methode nicht für jedes Eisen empfehlenswerth (s. die Tabelle im Original). Im Allgemeinen giebt siliciumreiches Eisen bessere Resultate, als solches, das nur wenig davon enthält. Bei einem Gehalt von $\frac{1}{2}$ pCt. abwärts werden die Resultate unzuverlässig. In Bessemer-Werken, wo oft schnelle Bestimmung des Siliciums wünschenswerth ist, findet die Methode vielleicht nützliche Verwendung. Abänderungen derselben unter Anwendung von Salpeter, Soda u. s. w. führten zu keinem besseren Resultate. Die Leichtigkeit, mit welcher Eisen und Stahl durch Kaliumhydrosulfat in Lösung gebracht werden kann, macht die Verwendung desselben auch für Bestimmung anderer Bestandtheile als Kieselsäure empfehlenswerth. — Bei Bestimmung der Kieselsäure in Eisen unter Anwendung von Salzsäure oder Schwefelsäure werden stets höhere Resultate gefunden, als bei Anwendung von Salpetersäure mit Schwefelsäure. Häufig liegt dies an einem Gehalt an Titansäure, welche fast immer im Roheisen vorhanden ist. Eine zweckmässige Methode zur Bestimmung der Titansäure ist die Behandlung des Roheisens mit trockenem Chlor im Porcellanschiffchen in einer Glasröhre bei Rothgluth. Das Roheisen wird fast völlig verflüchtigt. Das Eisenchlorid condensirt sich in der Glas-

röhre, Siliciumchlorid und Titanchlorid werden in Wasser aufgefangen. Der Inhalt der Absorptionsgefässe wird dann mit Salzsäure stark angesäuert, mit 15 ccm Schwefelsäure (spec. Gewicht 1.23) versetzt und die Lösung bis zur Verjagung der Salzsäure eingedampft. Die Kieselsäure wird hierbei ausgeschieden, die Titansäure bleibt in Lösung und kann nach der Verdünnung mit Wasser durch Kochen abgetrennt werden. Eine Tabelle giebt eine Anzahl nach dieser Methode ausgeführter Analysen. — In dem Rückstand im Schiffschen wurde ausser Mangan (das nach dieser Methode nicht vom Eisen getrennt werden kann) Aluminium, Magnesium und Calcium gefunden. Ob diese Metalle mit dem Eisen verbunden waren oder nur einen Aschengehalt des Eisens anzeigen, ist noch nicht entschieden. Einige hierauf bezügliche Versuche der Einwirkung des Chlors auf Asche sind noch an gereiht.

Will.

Notiz über die Analyse von Shoddy und Wollstaub von John Hughes (*Chem. News* 42, 325). Der Verfasser findet, dass die Verkäufer von Wollstaub und Shoddy immer höhere Angaben für den Stickstoffgehalt der Waare machen, als die Käufer erhalten und durch ihre Chemiker constatiren lassen können und führt diese Differenzen vorzüglich darauf zurück, dass die Chemiker der Verkäufer den Gehalt auf trockene Substanz berechnen, in den Analysenangaben aber den Wassergehalt unerwähnt lassen, während die Käufer lufttrockene Waare kaufen und analysiren lassen. Er stellt daher die Forderung, dass bei der Untersuchung eines Musters stets sowohl der Wassergehalt als der Stickstoffgehalt bestimmt werde.

Mylius.

Entdeckung von Stärkezucker, welcher mechanisch dem Rohrzucker beigemengt ist von P. Casamajor (*Chem. News* 42, 326). Nachdem Casamajor Methoden zur Auffindung von Stärkezucker in raffiniertem Rohrzucker gegeben hatte (*diese Berichte* XIII, 1247) lehrt er auch in weniger reinen Zuckersorten den Stärkezucker nach folgender Methode auffinden und bestimmen: Methylalkohol von 50 pCt. wird mit Stärkezucker gesättigt, so dass eine Flüssigkeit von 1.25 spec. Gewicht entsteht. Mit dieser wird die wohl getrocknete Zuckerprobe mehrmals ausgezogen. Ein Gehalt an Stärkezucker giebt sich hierbei durch die Unlöslichkeit desselben zu erkennen und kann durch Sammeln auf einem Filter und nachträgliches Waschen mit höchstprocentigem Methylalkohol in wägbarem Zustand gewonnen werden.

Mylius.

Ueber die Prüfung des käuflichen schwefelsauren Chinins auf fremde Chinaalkaloide von E. Kerner (*Arch. Pharm.* XIV, 438—454). Zwischen E. Kerner und O. Hesse besteht eine grosse Meinungsverschiedenheit über den Werth der jetzigen officinellen, von Kerner herrührenden Chininprobe, an Stelle welcher Hesse seine

Aetherprobe empfohlen hat (*diese Berichte* XII, 272). Kerner nun hat neuerdings seiner Ammoniakprobe eine Form gegeben, welche gestatten soll, den Gehalt eines Chininsulfats an Cinchonidinsulfat bis 2 pCt. zu bestimmen (*diese Berichte* XIII, 829). Dieser Bestimmungsmethode spricht Hesse (*diese Berichte* XIII, 1517) allen Werth ab, ebenso wie der Untersuchungsmethode der jetzigen Pharmacopöe, weil er gefunden hat, dass sie versagt, wenn das Cinchonidinsulfat nicht mechanisch mit dem Chininsalz gemischt, sondern wie stets bei dem Handelschinin, mit Chininsulfat zusammenkrystallisirt ist. Durch bloße Extraction mit dem 10fachen Gewicht Wasser gehe das Cinchonidinsulfat nicht in Lösung. Hiergegen macht jetzt Kerner den Einwurf, dass auch Hesse das schwefelsaure Chinin für seine Probe mit Wasser (allerdings mit 20 Theilen von 50—60°) ausziehen lasse, demnach auch bei seiner Probe Cinchonidin nicht in Lösung gehen würde. Durch 3 neue Versuchsreihen weist er nach, dass seine Probe empfindlicher ist als die Hesse's. Eine optische Probe (Hesse, *diese Berichte* XIV, 119) hält er nicht für hinreichend um kleine Beimengung von fremden Alkaloiden aufzufinden.

Dem Krystallwassergehalt des käuflichen Chininsalzes misst Kerner keinen Werth bei, wenn aus demselben auf Gehalt an Nebenalkaloiden gefolgert werden soll (Hesse, *diese Berichte* XIII, 1519). Ein Chinin mit niederem Wassergehalt als 14.6 pCt. sei freilich zu wasserarm, darum aber noch nicht cinchonidinhalzig, sondern einfach verwittert, also höherwerthig geworden. Chininsulfat mit 16 pCt. Wassergehalt dagegen enthalte, seiner Ansicht nach, mechanisch beigemengtes Wasser.

Die in *diesen Berichten* XIII, 829 gegebene Vorschrift zur Prüfung auf fremde Chinaalkaloide verändert Kerner insofern, als er jetzt 2 g des zu untersuchenden Chininsulfats mit 20 g lauwarmen Wassers schütteln, nach 1½ Stunden in kaltem Brunnenwasser auf genau 15° abkühlen, wiederholt bei dieser Temperatur schütteln, filtriren und im Uebrigen verfahren lässt, wie in *diesen Berichten* XIII, 829 angegeben ist.

Mylus.

Nachweis der Verfälschung des Perubalsams mit Benzoë und Styrax von O. Schlickum (*Pharm. Zeit.* 1881, 28). Da sich gereinigter Styrax mit Perubalsam leicht mischt, ebenso wie Benzoëharz, und beide Zusätze bei der Schwefelsäureprobe der Pharmacopöe nicht entdeckt werden können, so sind Verfälschungen durch dieselben leicht zu übersehen. Schlickum fand nun, dass das aus der Lösung des Perubalsams in Schwefelsäure mit Wasser gefällte Harz in Aether vollständig löslich ist, die auf gleiche Weise aus Benzoë und Styraxbalsam erhaltenen Harze sich aber nur zu $\frac{2}{3}$ darin lösen. Er glaubt daher zur annähernden quantitativen Bestimmung

einer der genannten Verfälschungen empfehlen zu können, das nach der Schwefelsäuremethode erhaltene Harz in Aether zu lösen, einen etwaigen Rückstand nach dem Trocknen zu wägen und mit 3 multiplicirt als Benzoë oder Styrax in Rechnung zu bringen. Controlversuche sind nicht angeführt.

Mylius.

Zum Nachweis des Glycerins von Hager (*Pharm. Centralk.* N. F. 2, 8.). Bringt man auf eine Porcellanplatte mit Lacmüstinctur blau gefärbte Boraxlösung und mischt hierzu eine ganz neutrale Glycerinlösung, so wird die blaue Boraxlösung roth. Wenn man dieses Verhalten zur Nachweisung von Glycerin in einer farblosen Flüssigkeit, welche sauer ist, benutzen will, so giebt man von letzterer in ein enges Reagensrohr, färbt mit Lacmus und fügt so viel Natriumbicarbonatlösung hinzu, dass die Blaufärbung eintritt. Schichtet man auf diese Flüssigkeit einige Tropfen Boraxlösung, so zeigt sich bei Glyceringehalt eine rothe Zone an der Berührungsfläche.

Mylius.

Die Einwirkung des Gypsens auf die Bestandtheile des Weins von R. Kayser (*Repertor. anal. Chem.* 1, 2). Es ist bekannt, dass sich beim Gypsen des Mostes der Weinstein mit dem schwefelsauren Kalk umsetzt, so dass der fertige Wein saures schwefelsaures Kali und keinen Weinstein enthält. Derselbe Process findet statt, wenn fertiger Wein gegypst wird, nur wird in diesem Falle weder der Aschengehalt bedeutend vermehrt (von 0.23 auf 0.25 pCt.), noch die Schwefelsäure (von 0.028 auf 0,128), weil der Weinstein durch den Alkohol bereits zum grössten Theile abgeschieden ist und der Gyps als solcher in Folge des vorhandenen Alkoholgehaltes nicht in Lösung gehen kann.

Mylius.

Ein Wasserstoff- resp. Kohlensäure-Entwicklungs-Apparat für constanten Strom wird nach C. Weigelt (*Repertor. anal. Chem.* 1, 8—9) zweckmässig in folgender Weise construirt: Auf ein flaschenförmiges Gefäss mit horizontaler Tubulatur am Boden und in halber Höhe wird ein weithalsiger Glastrichter und in diesen ein Gasleitungsrohr gasdicht eingeschliffen. Die Flasche ist bis über die in der Mitte gelegene Tubulatur mit Scherben, darüber hinaus mit Zink (oder Marmor) beschickt, während sich im Trichter Schwefelsäure befindet. Die untere Tubulatur der Flasche, welche als Entleerungsöffnung dient, wird verschlossen, die höher gelegene mit dem Trichter durch ein mit Kautschukrohr und stellbarem Quetschbahn versehenes Heberrohr in Verbindung gesetzt und dieser Heber durch Einfliessenlassen von Säure und geeignete Regulirung des Gasdrucks angeblasen. Durch Stellung des Quetschbahns kann dann der Zufluss der Säure und damit die Gasentwicklung geregelt werden. Der Apparat wird von F. L. Stender, Lammspringe zum Preise von 20 Mark geliefert.

Mylius.

Asbestpappe als Ersatz des Sandbades wird von C. Weigelt (*Repert. anal. Chem.* 1, 9) empfohlen. Dieselbe findet zu diesem Zwecke wohl schon ziemlich verbreitete Verwendung. Mylius.

Ein tubulirter Tiegel zur Bestimmung flüchtiger Verbrennungsprodukte, von F. A. Gooch (*Chem. News* 42, 326—327). Zur Bestimmung von Kohlenstoff im Eisen durch Verbrennung wird folgender Apparat vorgeschlagen: Ein fast cylindrischer 9 cm hoher, 1.7 cm weiter, mit schwach conischer Mündung zulaufender, nahe unter seinem obern Rand mit einer ringförmigen Rinne versehener Platintiegel wird mit einem auf den Mündungskegel passenden Helm bedeckt, der in ein 5 cm langes Platinrohr ausläuft mit angeschmolzenem T-Rohr. Letzteres ist mit Hilfe eines Kautschukrohrs an ein Glasrohr befestigt, von welchem aus ein 2 cm weites Platinrohr bis in die Mitte des Tiegels hinabragt. In den Tiegel wird das zu verbrennende Eisen gegeben, der Helm aufgesetzt und durch Einschmelzen von methaphosphorsaurem oder wolframsaurem Natron gedichtet, das horizontale Stück des T-Rohrs mit dem Absorptionsapparat und das freie senkrechte Stück mit dem Sauerstoffgasometer verbunden, das Gas durchgeleitet und der untere Theil des Tiegels mit der Vorsicht geblüht, dass der als Dichtungsmittel dienende Glasfluss nicht ins Schmelzen kommt. Mylius.

Untersuchung des Wassers eines heissen Quells von Neu-Britannien (*Chem. News* 42, 324), **Untersuchung eines heissen Quells von den Fidji-Inseln** (*ebendasselbst*), von A. Liversidge. Das erste Wasser enthält hauptsächlich Chlornatrium, entspricht überhaupt in seiner Zusammensetzung etwa dem Seewasser. Das zweite enthält in 100 000 Theilen 781.3 feste Bestandtheile, vornehmlich aus Chlorkalium und Chlornatrium, zu etwa je gleichen Theilen bestehend. Angaben hinsichtlich der Temperatur der Quellen fehlen. Mylius.

Mittheilungen aus der chemischen Gesellschaft in Zürich. Herr Lunge berichtet über Versuche, welche Herr F. Hodges auf seine Veranlassung angestellt hat, um zu untersuchen, ob die weit verbreitete Ansicht begründet sei, wonach im unlöslichen Theile des Chlorkalks eine Verbindung enthalten ist, welche zerstörend auf Pflanzenfasern wirkt. Persoz, welcher diese Ansicht theilt, glaubt jene angebliche zerstörende Wirkung auf ein basisches Chlorat zurückführen zu können, das er jedoch nicht direkt nachgewiesen hat. Es fragt sich nun, ob man überhaupt Chlorkalk durch Auswaschen mit reinem Wasser seiner bleichenden Verbindungen vollständig berauben könne, wieviel Rückstand eventuell dann bleibt, und ob dieser Rückstand irgend welche der ihm nach obigem zugeschriebenen Eigenschaften zeigt. Zu den Versuchen diente: 1) ein englischer Chlorkalk mit 35.4 pCt; 2) ein schweizerischer mit 37.76 pCt. und 3) ein im Laboratorium

bereiteter, mit 43.18 pCt. bleichendem Chlor. Durch sechsmaliges Auswaschen von je 10 g Chlorkalk mit je 100 cc Wasser konnte man ihm das bleichende Chlor bis auf 0.25—0.44 pCt. entziehen, aber zum völligen Auswaschen brauchte man 3—5 Liter Wasser. Der Rückstand, dessen Menge 7.9—8.1 pCt. von dem des Chlorkalks betrug, zeigte sich völlig indifferent gegen Baumwollen- oder Leinenzeug, auch wenn man dasselbe ohne Auswaschen in ein schwaches Säurebad brachte, oder es mit dem Chlorkalkrückstand einige Zeit kochte. Er verhielt sich genau so wie kohlen-saurer Kalk, womit Gegenproben angestellt wurden; selbst mit sehr unechten Farben bedruckter Kattun zeigte bei wochenlanger Behandlung in der Kälte oder Wärme gar keine Einwirkung. Die Stärke des Baumwollen- oder Leinenzeuges wurde durchaus nicht vermindert. Wenn man dagegen Chlorkalk nur in derselben Weise und mit derselben Wassermenge auswusch, wie es die irländischen Bleicher thun, so fand sich im Rückstand noch 0.2—0.7 pCt. bleichendes Chlor, und man konnte damit auf ungleichter Leinwand, nach Passage durch ein schwaches Säurebad eine deutlich bleichende Wirkung erzielen. Die von Persoz und Anderen beobachteten zerstörenden Wirkungen des Chlorkalkrückstandes rühren also nicht von einer unlöslichen Verbindung, sondern jedenfalls von unvollständigem Auswaschen der löslichen Bestandtheile her.

Herr Abeljanz bespricht die verschiedenen Vorfahren und Apparate für Prüfung des Petroleums auf die Entflammungstemperatur. Abgesehen davon, dass die Form und Grösse eines solchen Apparates die Quantität des zu prüfenden Oeles, die Art und Weise, wie man dasselbe erhitzt, einen bedeuten Einfluss auf die Entflammungstemperatur haben, werden die Resultate auch durch Anwendung einer gewöhnlichen Gas- oder Oelflamme wesentlich beeinträchtigt. Besonders letzterer Umstand veranlasst, dass ein und dasselbe Oel, mit den gleichen Apparaten wiederholt geprüft, verschiedene Entflammungstemperaturen zeigt. — Die zweckmässigste Construction eines solchen Apparates und gleiche Versuchsbedingung vorausgesetzt, werden die erhaltenen Resultate am wenigsten beeinträchtigt, wenn man sich statt einer gewöhnlichen Flamme eines elektrischen Funkens von etwa 2 mm Länge bedient. Eine solche Zündungsflamme, die sich constant in einer Entfernung von 8—10 mm vom Oel befindet und nur in kurzen Zeiträumen wirkt, hat keinen nachweisbaren Einfluss auf die Bildung des Petroleumdampfes, während eine gewöhnliche Flamme durch ihre Grösse sowohl als auch durch die Art der Annäherung dieselbe begünstigt, unter Umständen auch die bereits gebildeten Dämpfe wegführt. Herr Abeljanz zeigte einen Apparat für Prüfung des Petroleums vor, den er nach dem zuerst von Leyboldt eingeführten Princip construirt hat. Der Oelbehälter desselben ist ein 3 cm weites, 12 cm hohes Glasgefäss, dessen unterer Theil

aus zwei dicht an einander geblasenen Kugeln besteht. Jede der Kugeln fast 70 cc. Die untere ist mit einer Marke versehen, bis zu welcher dieselbe mit Petroleum gefüllt wird. Zwei Platindräthe von 0.7 mm Dicke sind von der Seite her derart in den Apparat eingeschmolzen, dass die Spitzen in einer Entfernung von 2 mm sich gegenüberstehen. Die Entfernung dieser Spitzen, resp. des Funkens von der Oberfläche des Petroleums, beträgt 8 mm. Ein in das Oel eingesenktes Thermometer lässt die Temperatur desselben ablesen. Während des Versuchs wird die Oeffnung des Oelbehälters mit einer runden dicken Kautschuckplatte bedeckt. — Zur Erzeugung des elektrischen Funkens wird ein Chromsäureelement und ein kleiner Induktionsapparat, der eine Funkenlänge von etwa 4 mm zeigt, benutzt. Behufs Ausführung des Versuchs füllt man den Oelbehälter mit dem zu untersuchenden Petroleum bis zur Marke, bringt ihn in ein passendes Wasserbad mit eingesenktem Thermometer und erhitzt allmählich unter fortwährendem Umrühren des Wassers. Man lässt nun von Zeit zu Zeit etwa 1—2 Sekunden lang den Funken überspringen und sucht so die Temperatur, bei welcher die Explosion stattfindet.

Der beschriebene Apparat wird bei sonst gleichbleibenden Dimensionen in bequemer Form eines kleinen Bunsen'schen Chromsäureelements — ähnlich den inzwischen von Engler angegebenen Apparaten — verfertigt, indem die Platinpolenden an Kupferdrähten befestigt und das Thermometer durch einen Ebonitdeckel in den Oelbehälter eingeführt werden. Ein passendes Wasserbad, von Weissblech mit Rührvorrichtung und Thermometer versehen, dient zum Erhitzen des Petroleums. Dieser Apparat ist zur amtlichen Controle des Petroleums im Canton Zürich eingeführt.

Im Anschluss an vorstehende Mittheilung erwähnt Herr Heumann, dass er gelegentlich seiner früheren Arbeit versucht habe, die Feuergefährlichkeit brennbarer Stoffe durch vergleichbare Zahlenwerthe zu charakterisen. Die Feuergefährlichkeit ist indess eine sehr complicirte Function einer ganzen Reihe zum Theil nicht leicht bestimmbarer Grössen, wie Entzündungs- und Verbrennungstemperatur, specifische Wärme der Verbrennungsprodukte, Wärmeleitung, Dampftensionen, Temperatur der Umgebung u. s. w. Da auf theoretischem Wege das Ziel somit nicht erreicht werden konnte, so blieb nur der praktische Versuch. Abgesehen von event. vorhandener Explosionsgefahr, ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung das wesentlichste Moment bei der Beurtheilung der Feuergefährlichkeit.

Für am Docht brennbare Flüssigkeiten liess sich jene Geschwindigkeit leicht in sehr einfacher Weise prüfen, dass lose zusammengedrehte Baumwollenfäden mit der Flüssigkeit getränkt auf eine Tischplatte gelegt und entzündet wurden. Das Fortschreiten des äussersten

Flammenendes konnte durch Striche auf der Unterlage bezeichnet und dabei durch einen Sekundenzähler die verflossene Zeit gemessen werden. Bei langsam weiterbrennenden Flüssigkeiten waren die Versuchs-differenzen unerheblich, mit der Vergrößerung der Entzündungs-geschwindigkeit wurden die Fehler natürlich bedeutender. Die Ueber-einstimmung der Versuchszahlen lässt sich etwa danach ermes-sen, dass z. B. für Petroleum II. in 10 Sekunden gefunden wurden 9.2 cm, 9.8 cm, 9.0 cm; in 60 Sekunden 58 cm.

Da die Art des Tränkens der als Dochte fungirenden Fäden und die Natur des letzteren von einigem Einfluss sind, so haben die Ver-suchszahlen keinen absoluten Werth, sondern können nur dazu dienen, uns in annähernder Weise ein Bild von der Feuergefährlichkeit eines brennbaren Körpers zu verschaffen.

Nachstehende Tabelle giebt für einige Flüssigkeiten die in der beschriebenen Weise beobachtete Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung in einer Minute:

Glycerin . . .	0.9 cm	0.8 cm
Olivenöl . . .	1.0 -	1.2 -
Leinöl	1.3 -	0.8 -
Aniliu	9.8 -	9.7 -
Nitrobenzol . .	20.8 -	24.8 -
Terpentinöl . .	86.0 -	84.0 -
Alkohol, abs. .	276.0 -	312.0 -
Petroleum I. .	46.0 -	— -
- II. .	— -	58.0 -
Kaiseröl . . .	— -	38.4 -
Möhringsöl ¹⁾ .	7.0 -	— -

Bei der ersten Versuchsreihe betrug die Zimmertemperatur 14^o C., bei der zweiten 17^o C. Bei der ersten Reihe dienten 24 zusammen-gedrehte Baumwollenfäden, bei der zweiten Versuchsreihe nur 8 Fäden als Flüssigkeitsträger.

Aus dieser Zusammenstellung ist zu entnehmen, dass der Siede-punkt nicht allein massgebend ist, sondern die chemische Natur ebenso sehr in die Wagschaale fällt. Petroleum ist jenen Versuchen zufolge, ganz abgesehen von der Explosionsgefahr, die bei Möhringsöl nicht vorhanden ist, allein hinsichtlich des rascheren Umsichgreifen des Feuers 6 bis 8 mal feuergefährlicher wie jenes Oel.

Weiterhin theilte Herr Heumann mit, dass das von Herrn W. von Miller²⁾ und von Herrn G. Lunge³⁾ als Indicator bei

¹⁾ Ein hochsiedendes amerikanisches Steinöl, welches von Frankfurt a/M. aus als Lampenöl in den Handel gebracht wird; Kaiseröl ist ein ähnliches, weniger hochsiedendes Produkt.

²⁾ Diese Berichte XI, 460.

³⁾ Diese Berichte XI, 1944.

alkalimetrischen Versuchen benutzte Witt'sche Tropaeolin 00 sich bei Lebensmitteluntersuchungen mit Vortheil verwenden lässt, um freie Mineralsäuren oder saure Sulfate in Essig, Wein u. s. w. nachzuweisen. Ein nur 0.04 pCt. H_2SO_4 , HCl oder HNO_3 enthaltender Essig gab bei Zusatz einiger Tropfen (gelber) Tropaeolinlösung noch deutlich rothe Wolken, während reiner Essig keine Farbenänderung bewirkte. Stark gefärbter Essig muss vor der Prüfung genügend verdünnt werden. — Die Anwendbarkeit jenes Farbstoffes zur quantitativen Bestimmung freier Mineralsäuren im Essig, wurde von Herrn K. Langer durch einige Versuchsreihen geprüft, aus welchen indess hervorgeht, dass diese Methode nicht Anspruch auf grosse Schärfe machen kann; immerhin dürfte sie bei Lebensmittelanalysen, bei welchen keine grosse Genauigkeit verlangt wird, mit Vortheil Anwendung finden.

Bezüglich der Prüfung des Weins auf Mineralsäuren oder Bisulfat muss beigelegt werden, dass freie Weinsäure, die in Kunstweinen sehr häufig vorkommt, ebenfalls wie die Mineralsäuren den Farbstoff röthet. Weinsteinlösung bewirkt die Farbenänderung nicht. Die geprüften Weissweine reagierten nicht auf Tropaeolin.

W. Miehler.

Prüfung des Petroleums auf seine Feuergefährlichkeit, von C. Engler und R. Haas (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 1). Die bis jetzt beschriebenen, zur Bestimmung des Entflammungspunktes des Petroleums construirten Apparate sind einer eingehenden Prüfung unterzogen worden. Dabei haben sich folgende allgemeine Prinzipien ergeben, auf welche bei Beurtheilung von Petroleumprüfungsapparaten geachtet werden muss.

Die Menge des zur Probe verwandten Petroleums muss stets gleich gross sein, sie muss durch eine im Oelbehälter angebrachte Einfüllmarke oder durch ein Messgefäss genau fixirt sein. Für jeden Versuch muss stets eine neue Probe von Petroleum verwandt werden.

Die Erwärmung des Petroleums muss gleichmässig und langsam geschehen. Die Erwärmungsperiode des Oels soll sich über mindestens 10^0 erstrecken. Liegt also der Entflammungspunkt nur wenig über der Lufttemperatur, so muss für eine genaue Probe das Oel zuvor um etwa 10^0 abgekühlt werden. Umfang und Intensität des Zündungsflämmchens, wie die Entfernung desselben vom Oelniveau, müssen bei allen Versuchen gleich bleiben. Je grösser und heisser diese Flamme ist, je geringer der Abstand, um so niedriger findet man den Entflammungspunkt. Die Zündquelle darf dem Oel niemals so nahe sein, dass durch Erhitzung desselben eine lokale Dampfbildung stattfinden kann, weshalb auch die Zeit der Einwirkung des Zündmittels auf ein Minimum reducirt werden muss.

Im allgemeinen sollen die Bedingungen der Bildung entflammbarer Dämpfe im Probirapparat möglichst den in Lampen und sonstigen Petroleumapparaten entsprechen.

Nur auf die von Meyer herrührende Schüttelmethode hat die Menge des Oels, die Entfernung des Zündmittels und auch die raschere Erwärmung des Oels weniger Einfluss.

Von den bis jetzt bekannten Petroleumprüfungsapparaten sind hiernach zunächst alle diejenigen zu verwerfen, bei welchen aus der Dampfspannung auf die Entflammbarkeit des Petroleums geschlossen wird, z. B. die Apparate von Salleron-Urbain, van der Weyde, Meusel u. s. f., da die Dampfspannung und die Entflammbarkeit in keinem einfachen Verhältniss zu einander stehen.

Zur genauen Bestimmung sind ferner alle Apparate mit offenem Petroleumbehälter unbrauchbar, wie der offene Apparat von Tagliabue, der in Dänemark gebräuchliche Petroleumprüfer, der Saybolt-Testor, die Apparate von Ernecke-Hannemann, von Kyll u. s. w. Sie geben alle zu hohe oder schlecht übereinstimmende Resultate.

Von geschlossenen Apparaten sind zu verwerfen: der geschlossene Apparat von Tagliabue, Lyntenis' Pyrometer und Parrish's Naphthometer.

Die Apparate von Bernstein und Abel geben übereinstimmende Zahlen, aber ersterer zu niedrige, letzterer zu hohe Resultate. Bernsteins Apparat bietet ausserdem bei einer einmaligen Probe nur den Nachweis, ob ein Petroleum bei einer bestimmten Temperatur entflammbar ist. Zur Ermittlung des Entflammungspunktes ist eine Reihe von Einzelbestimmungen nöthig.

Die besten Resultate liefern die geschlossenen Apparate mit elektrischer Entzündung von Engler und von Haas, die allerdings etwas kostspieliger sind und einige Uebung in der Handhabung nöthig machen. Die von äusseren Verhältnissen unabhängigste Methode ist V. Meyer's Schüttelmethode, für welche Haas den vollkommensten Apparat geliefert hat. Den praktischen Verhältnissen ist der Englersche Apparat am meisten angepasst.

Für den gewöhnlichen Gebrauch dürfte das von Engler verbesserte Naphthometer (*Verein analyt. Chem.* 1880, No. 18) am meisten zu empfehlen sein, der gut übereinstimmende Resultate liefert und dabei billiger und leichter zu handhaben ist, als die Petroleumprüfer mit Funkenentladung.

Die Abbildungen und nähere Beschreibung der einzelnen Apparate s. im Original.