

Es war also in dem ersten Fall aus dem Diäthylamylamin in dem zweiten Fall aus dem Aethylamylphenylamin eine Aethylgruppe durch die Methylgruppe, wenn man will, verdrängt worden.

Beim Nachdenken über diese Umsetzungen warf sich mir die Frage auf, wie sich wohl die dem Piperidin entsprechende Methylammoniumbase, also das Dimethylpiperidylammoniumhydroxyd unter dem Einflusse der Wärme verhalten würde. Verblieben auch hier die Methylgruppen dem in Aussicht stehenden tertiären Amine, so liess sich erwarten, dass sich wenigstens ein Stück der Gruppe  $C_5H_{10}$  in der Form eines Kohlenwasserstoffs aus dem Molecule abspalten werde.

Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt, allerdings unter Erscheinungen, welche in keinerlei Weise durch bereits vorliegende Erfahrungen angezeigt waren. Das Piperidin liefert bei der erschöpfenden Behandlung mit Jodmethyl neben Trimethylamin einen Kohlenwasserstoff  $C_5H_8$ ; in ähnlicher Weise geht das Coniin in Trimethylamin und einen Kohlenwasserstoff  $C_8H_{14}$  über. Ich hoffe der Gesellschaft schon in der Kürze Näheres über diese Umwandlungen des Piperidins und Coniins, bei deren Studium ich mich der werthvollen Unterstützung des Hrn. Dr. Carl Schotten zu erfreuen gehabt habe, sowie einiger anderer Amine mittheilen zu können.

## Referate.

### Allgemeine und physikalische Chemie.

Untersuchungen über einige Punkte der chemischen Dynamik von C. R. Alder-Wright, Rennie und Menke (*Journ. chem. soc.*, Dec. 1880, 757). Fortsetzung früherer Untersuchungen des Hrn. Alder-Wright zum Theil mit andern Mitarbeitern (l. c. Jan. 1878, 1; Dec. 1878, 504; Aug. 1879, 475) über deren Resultate in diesen Berichten (1877 C 2052 b, 1878 C 2143 b, 1879 C 1218 a) einige Mittheilungen gemacht sind. Gegenstand der Untersuchungen ist die grössere oder geringere Leichtigkeit, mit welcher Metalloxyde unter verschiedenen Umständen reducirt werden. Als Maass dafür wurde anfangs die Temperatur betrachtet, bei welcher die Reduktion merkbar beginnt. Später wurde vollständiger der zeitliche Verlauf der Reduktion in einem Strom reducirender Gase ( $H_2$  oder CO) bei verschiedenen Temperaturen untersucht, so dass die Geschwindigkeit oder der Gesamtbetrag der Reduktion nach gleichen Zeiten ver-

glichen werden konnte. Von wesentlichem Einfluss zeigte sich 1) der physikalische Zustand der zu reducirenden Oxyde (auch des Reduktionsmittels z. B. der Kohle) und 2) die Wärmeentwicklung bei der Reduktion. Speciell wurde nachgewiesen, dass die Reduktion durch Kohlenoxyd, welches mit seiner grösseren Verbrennungswärme mehr Wärme entwickeln muss als Wasserstoff, stets bei niedrigerer Temperatur beginnt, und nach gleichen Zeiten bei gleicher Temperatur weiter fortgeschritten ist, als die Reduktion desselben Metalloxydes unter sonst gleichen Umständen durch Wasserstoff. Die Verfasser schliessen auch, dass von zwei verschiedenen Metalloxyden durch das gleiche Reduktionsmittel unter sonst gleichen Umständen dasjenige leichter reducirt wird, welches die grössere Wärmemenge bei der Reduktion entwickelt, soweit die mögliche Verschiedenheit des physikalischen Zustandes ein Urtheil zulässt. In der neuesten Mittheilung werden diese Schlüsse im Wesentlichen bestätigt und es wird weiter versucht, den Einfluss der verschieden grossen Wärmeentwicklung auf die Reduktionsfähigkeit auch bei den verschiedenen Oxydationsstufen eines und desselben Metalles nachzuweisen. Die Verfasser stellen zu diesem Zweck den zeitlichen Verlauf der Reduktion bei constanten Temperaturen graphisch dar. Die entstehenden Curven lassen öfter deutlich erkennen, dass die Geschwindigkeit der Reduktion sich plötzlich ändert, wenn der zurückbleibende Sauerstoffgehalt der Zusammensetzung gewisser Oxydstufen entspricht. Die Reduktionscurve zeigte bei Kupferoxyd keine Unstetigkeit, ehe aller Sauerstoff entfernt war; bei Eisenoxyd deutete sie eine plötzliche Verringerung der Reduktionsfähigkeit an, als der Sauerstoffgehalt dem Oxyduloxyd,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , entsprach, während bei der Zusammensetzung  $\text{FeO}$  nichts zu bemerken war; bei den Manganoxiden, beginnend mit  $\text{MnO}_2$ , zeigte sich bei der Zusammensetzung entsprechend  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  keine auffallende Richtungsänderung der Reduktionscurve, bei  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  dagegen verminderte sich die Reduktionsgeschwindigkeit, und bei  $\text{MnO}$  hörte die Reduktionsfähigkeit durch Kohlenoxyd und Wasserstoff überhaupt auf. Diese Resultate stimmen im Ganzen mit dem überein, was man über die Wärmeentwicklung bei der Reduktion der verschiedenen Oxydstufen weiss. Denn bei dem Kupfer ist die Oxydationswärme für die beiden Oxydstufen nicht sehr verschieden, bei Eisen und Mangan dagegen darf man nach den vorhandenen Beobachtungen annehmen, dass in den höheren Oxyden der Sauerstoff mit geringerem Energieverlust gebunden ist, als in den niedrigeren (vergl. *Berthelot, Ueber das Magneteisenoxyd* folgendes Referat). Die Verfasser glauben daher ganz allgemein den Satz aufstellen zu können, dass die Reduktion um so leichter stattfindet, je mehr Wärme dabei entwickelt wird. Einzelne Ausnahmen von der Regel suchen sie durch verschiedene störende Umstände zu erklären, z. B. in einem Falle durch die Oxy-

dation niedriger Eisenoxyde durch Kohlenoxyd unter Ausscheidung von Kohle, oder durch die verschiedene Diffusionsgeschwindigkeit der beteiligten Gase, welche zur Folge hat, dass die Reduktion mit verschiedener Geschwindigkeit ins Innere der zu reducirenden festen Oxyde eindringt u. s. w. An interessanten Details ist die Untersuchung reich.

Horstmann.

Ueber das Magneteisenoxyd von Berthelot (*Compt. rend.* 92, 17—22). Die Bildungswärme der wasserfreien Oxyde des Eisens ist noch nicht hinreichend untersucht. Bei der Verbrennung entsteht keine Verbindung von wohl definirter Zusammensetzung, daher die Versuche von Dulong und von Andrews unbrauchbar sind. Thomsen's Versuche erstrecken sich dagegen nur auf die Oxydhydrate. Berthelot hat daher eine Lücke ausgefüllt durch die thermische Untersuchung des Oxydes von der Formel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in einer von Moissan (*Ann. chim. phys.* (5) 21, 199) dargestellten, leicht auflöselichen Modifikation. Er fand  $(\text{Fe}_3\text{O}_4, 8\text{HCl aq}) = +46.8 \text{ Cal.}^1)$ . Dabei entsteht eine Lösung von  $\text{FeCl}$  und  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , deren Bildungswärme man kennt, so dass sich berechnen lässt  $(\text{Fe}_3, \text{O}_4) + 269.0 \text{ Cal.} = 4 \text{ mal } 67.2 \text{ Cal.}$  Die Bildung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  aus  $\text{FeO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (die letzteren als Hydrate) würde  $+8.8 \text{ Cal.}$  freimachen. Bei der Verbrennung von Eisen in Sauerstoff wurde im Durchschnitt für ein O gefunden 67.7 Cal. Bei der Bildung aus Eisen, Sauerstoff und Wasser wird von einem O bei dem Oxydulhydrat 69.0 Cal., bei dem Oxydhydrat 63.8 Cal. entwickelt. Soweit man nach diesen Zahlen urtheilen kann, wird jedes folgende Sauerstoffatom unter geringerer Wärmeentwicklung gebunden als das vorhergehende. — Da die Bildungswärme des Wasserdampfes 59.0 Cal. beträgt, so wird das Eisenoxyd durch Wasserstoff unter Wärmebindung reducirt. Um diesem Widerspruch mit seinem „principe du travail maximum“ zu entgehen, nimmt Berthelot an, dass man mit der Bildungswärme der festen Eisenoxyde die Bildungswärme des festen Wassers aus festem (!) Wasserstoff vergleichen müsse. Die letztere liegt nach seiner Ansicht mitten zwischen den Bildungswärmen der verschiedenen Oxydstufen, so dass das Eisenoxyd durch Wasserstoff reducirt und das Eisen durch Wasser oxydirt werden könnte, beides unter Wärmeentwicklung, wenn die

<sup>1)</sup> Um in den Referaten über Thermochemie die Resultate calorimetrischer Messungen in möglichst kurzer und übersichtlicher, einheitlicher Form darzustellen, wird in der Folge stets die Bezeichnungsweise von Jul. Thomsen (diese Berichte III, 187 u. Pogg. Ann. 88, 349) angewendet werden. Als Wärmeeinheit wird dagegen die von Berthelot u. A. benutzte sog. grosse Calorie dienen, die 1000mal grösser ist als die gewöhnliche Einheit, und darum überflüssig grosse Zahlen, durch Weglassung der ungenauen Decimalstellen, besser zu vermeiden gestattet. Die Zahlenangaben werden demnach die Wassermenge bedeuten, welche durch die bei dem betreffenden Vorgang entwickelte Wärme von 0° auf 1° C. erwärmt werden kann, ausgedrückt in Kilogrammen, wenn man sich die Gewichtsmengen der reagirenden Stoffe in Grammen angegeben denkt.

festen Körper reagiren. Die Erklärung der völligen Umkehrbarkeit der Reaktion und der von St. Cl. Deville (*diese Berichte* III, C 428, 617, 622, 805) studirten Gleichgewichtserscheinungen erfordern dann nur noch die weitere Annahme, dass das Magneteisen sich in  $\text{FeO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dissociirt! Ob es nicht einfacher wäre, die einzige Annahme zu machen, die zugleich in vielen ähnlichen Fällen ausreichen würde, dass das Princip hier und da ein Loch hat? Horstmann.

**Thermische Untersuchungen über die Sulfüre von M. Sabatier** (*Ann. chim. phys.* (5) 22, 5—98). Die einzelnen Theile dieser Untersuchung sind im Laufe der letzten beiden Jahre in den *Compt. rend.* erschienen und daraus zum Theil in die Correspondenzen dieser *Berichte* XII, 1211a, 2088b, 2161b übergegangen. Hier möge eine Zusammenstellung der wichtigsten Resultate folgen. Direkt gemessen wurde:

(CaS, 2 HCl aq) bei 10.7°	= + 26.3 Cal.;
(SrS, 2 HCl aq) bei 10.5°	= + 27.0 Cal.;
(BaS, 2 HCl aq) bei 10.5°	= + 27.2 Cal.;
(MgS, 2 HCl aq) bei 13.0°	= + 38.0 Cal.;
(Na <sub>2</sub> S, aq) bei 14.5°	= + 15.0 Cal.;
(K <sub>2</sub> S?, aq) bei 18.0°	= + 10.0? Cal.;
(Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , 3 H <sub>2</sub> O) bei 12.0°	= + 74.0 Cal.;
(SiS <sub>2</sub> , 2 H <sub>2</sub> O) bei 9.5°	= + 38.8 Cal.

Der entstehende Schwefelwasserstoff blieb gelöst, mit Ausnahme der beiden letzten Reaktionen, wo er gasförmig entwich. Schwefelkalium konnte nicht rein dargestellt werden. Mit Hilfe schon bekannter Daten berechnet Hr. Sabatier hieraus:

(Ca, S) + 92.0;	(CaS, aq) + 6.1;	(CaS, O <sub>4</sub> ) + 227.0.
(Sr, S) + 99.2;	(SrS, aq) + 6.8;	(SrS, O <sub>4</sub> ) + 230.6.
(Ba, S) + 99.0;	(BaS, aq) + 7.0;	(BaS, O <sub>4</sub> ) + 236.5.
(Mg, S) + 79.6;	(MgS, aq) + 30.4;	(Na <sub>2</sub> S, O <sub>4</sub> ) + 238.2.
(Na <sub>2</sub> , S) + 88.4;		
(K <sub>2</sub> , S) + 102.4?;	(CaO, H <sub>2</sub> S) + 13.6;	(CaCO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S) — 32.3.
(Al <sub>2</sub> , S <sub>3</sub> ) + 124.4;	(SrO, H <sub>2</sub> S) + 21.6;	(SrCO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S) — 31.8.
(Si, S <sub>2</sub> ) + 39.8;	(BaO, H <sub>2</sub> S) + 22.1;	(BaCO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S) — 33.5.

Das Silicium ist amorph zu nehmen. Die Energiedifferenz der verschiedenen Zustände des Schwefels ist vernachlässigt. Die Sulfüre von Ca, Sr und Ba sind dargestellt durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Carbonate bei Rothgluth, also durch eine Reaktion, welche bei gewöhnlicher Temperatur Wärme absorbiren würde. Hr. Sabatier vermuthet bei Rothgluth die Mitwirkung der Dissociation der Carbonate, wodurch die Reaktion zwischen den Oxyden und dem Schwefelwasserstoff exothermisch vor sich gehen würde.

Gemessen wurde ferner:

(NaHS, aq) bei  $17^{\circ} + 4.4$  Cal.; (KHS, aq) bei  $17^{\circ} + 0.8$  Cal.,  
woraus u. A. sich berechnet



wenn  $\text{H}_2\text{O}$  als Dampf entweicht; ferner die Lösungswärmen verschiedener Hydrate der Schwefelalkalien zur Berechnung der Wärmeentwicklung bei Aufnahme von Krystallwasser, und die Verdünnungswärme verschiedener Lösungen, um auf Veränderungen des Zustandes der gelösten Stoffe schliessen zu können. Untersucht wurde endlich die Bildungs- und Lösungswärme verschiedener Polysulfide von Na, K,  $\text{NH}_4$  und H. Die unsichere Zusammensetzung der meisten dieser Verbindungen verbietet es, Zahlenresultate ausser dem Zusammenhang der Originalarbeit anzuführen. Es mag nur erwähnt werden, dass die Wärmeentwicklung für jedes neu hinzukommende Schwefelatom kleiner wird, und dass das Wasserstoffpersulfid aus Schwefel und Schwefelwasserstoff unter Wärmebindung sich bilden würde.

Horstmann.

Ueber die Bromüre und Jodüre des Phosphors von J. Ogier (*Compt. rend.* 92, 83—86). Jod und Phosphor werden bei Gegenwart einer möglichst kleinen Menge Schwefelkohlenstoff verbunden. Man findet  $(\text{P}, \text{J}_2) + 9.9$ ;  $(\text{P}, \text{J}_3) + 10.9$ ;  $(\text{P}, \text{J}_5) + 11.0$ . Vom dritten J an ist die Wärmeentwicklung verschwindend klein und die Bildung höherer Jodverbindungen als  $\text{PJ}_3$  bleibt zweifelhaft. Im Gegensatz hierzu entwickelt die Reaktion  $(\text{PCl}_3, \text{Cl}_2) + 32.0$  Cal. nach Berthelot und Louguinine (*diese Berichte* V, C. 727) und Hr. Ogier zeigt ähnliches auch für die Bromüre. Er findet  $(\text{PBr}_5, \text{aq}) = + 114.7$  Cal., woraus  $(\text{P}, \text{Br}_5) = + 63.0$ . Da  $(\text{P}, \text{Br}_3) = + 42.6$  nach früheren Versuchen, so folgt  $(\text{PBr}_3, \text{Br}_2) = + 20.4$ , welche Zahl durch direkte Messung bestätigt wird. Ferner wurde gemessen  $(\text{PBr}_3\text{O}, \text{aq}) = + 79.7$ , woraus die Bildungswärme des Oxybromürs  $(\text{P}, \text{Br}_3, \text{O}) = + 108.0$  und  $(\text{PBr}_3, \text{O}) = + 65.6$  sich berechnen lässt. Gelegentlich wurden bestimmt die Lösungswärmen in Schwefelkohlenstoff  $(\text{P}, 34 \text{CS}_2) = - 0.46$ ;  $(\text{J}, 34 \text{CS}_2) = - 2.4$ ;  $(\text{PJ}_3, 34 \text{CS}_2) = - 3.3$  Cal.

Horstmann.

Benzol und Dipropargyl von Jul. Thomsen (*Journ. pr. Chem.* (2) 23, 157—163). Thomsen hat in *diesen Berichten* XIII, 1321—34, 1388—92, 1806—11 dargethan, dass sich die Verbrennungswärme eines Kohlenwasserstoffs berechnen lässt, wenn man die Art der Bindung seiner Kohlenstoffatome kennt. Die Vergleichung des theoretischen Resultates mit der Beobachtung ist in solchen Fällen von besonderem Interesse, wo bei gleichem Molekulargewicht die Bindung in sehr verschiedener Art möglich und wahrscheinlich ist, wie z. B. bei den Kohlenwasserstoffen  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Thomsen berechnet für

das Benzol nach der gewöhnlich angenommenen Kekulé'schen Formel mit 3 einfachen und 3 doppelten Bindungen die Verbrennungswärme = 844.5 Cal., und nach der Ladenburg'schen Formel mit 9 einfachen Bindungen = 800.4 Cal., und für das Dipropargyl mit 2 dreifachen und 3 einfachen Kohlenstoffbindungen = 888.4 Cal. Gefunden hat Thomsen für Benzol 805.8 Cal., was mit dem nach der Ladenburg'schen Formel berechneten Werthe übereinstimmt. Berthelot und Ogier (*Compt. rend.* 91, 781) haben nun neuerdings auch die Verbrennungswärme des Benzols und ausserdem diejenige des Dipropargyls gemessen. Ihre Zahlen (776.0 für Benzol und 853.6 für Dipropargyl) sind nach anderer Methode erhalten und dem absoluten Werthe nach nicht mit den Thomsen'schen vergleichbar. Aber die Differenz derselben ist in dem Sinne und von der Grössenordnung, wie es Thomsen's Theorie verlangt. Die Verbrennungswärme des Benzols fand sich um 77.6 Cal. kleiner als diejenige des Dipropargyls, während theoretisch der Unterschied in demselben Sinne 88.4 Cal. betragen sollte. Thomsen betrachtet wohl mit Recht diese Uebereinstimmung als eine vorzügliche Bestätigung seiner Theorie.

Horstmann.

**Ueber die vermeintlichen isomeren Aethane** von Jul. Thomsen (*Journ. pr. Chem.* (2) 23, 163—167). Berthelot hat (*Compt. rend.* 91, 737) gleichzeitig mit Thomsen die Verbrennungswärme verschiedener Kohlenwasserstoffe bestimmt und wie schon öfter nicht die gleichen Zahlen erhalten. Nach Thomsen's Ansicht rührt der Unterschied von Berthelot's ungenauerer Beobachtungsmethode her. Nur bei dem Aethan wäre es denkbar gewesen, dass ein anderer Umstand die Differenz hervorgebracht hätte, nämlich Isomerie in Folge der verschiedenen Darstellungsweise, wie man sie hier und da bei dem Aethan für möglich gehalten hat. Thomsen fand für Aethylwasserstoff, aus Zinkäthyl mit verdünntem Chlorwasserstoff entwickelt = 373.33 Cal., Berthelot dagegen für Dimethyl, aus Kaliumacetat elektrolytisch dargestellt, 389.3 Cal. Um dem Einwurf zu begegnen, dass der Unterschied durch Isomerie der beiden Präparate bedingt sein könne, hat Thomsen jetzt auch die Verbrennungswärme von elektrolytisch dargestelltem, sorgfältig gereinigtem Dimethyl bestimmt, mit denselben Apparaten wie vorher für Aethylwasserstoff. Er hat dabei dieselbe Zahl (373.17 Cal.) gefunden, wie bei den früheren Versuchen. Dadurch wird zugleich die Ansicht bestärkt, dass Berthelot's Zahlen weniger genau sind.

Horstmann.

**Untersuchungen über die Wirkung organischer Substanzen auf die ultravioletten Strahlen des Spectrums.** 3. Theil: Prüfung von ätherischen Oelen von W. N. Hartley u. A. K. Huntington (*Royal soc.* 31, 1). Die Arbeit ist eine Fortsetzung zweier früher (*Royal soc.* 28, 233; 29, 290. — 1879) publicirten. Zur Prüfung der

Absorption ultravioletter Strahlen wurde das Spectrum eines starken elektrischen Funkens mittelst Quarzprismen und Quarzlinen auf eine photographische Bromsilbergelatineschicht geworfen, und das Licht zuerst durch einen aus parallelen Quarzplatten gebildeten Trog geleitet, welchen man mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten füllte. Zur Orientirung im Spectrum dienten die Cadmiumlinien. Die gesammten Versuche haben folgende Resultate ergeben:

1) Die Alkohole  $C_nH_{2n} + O$  lassen die ultravioletten Strahlen in hohem Grade durch, der Methylalkohol fast ebenso stark wie das Wasser.

2) Die Fettsäuren  $C_nH_{2n}O_2$  zeigen für die brechbarern Strahlen im Ultraviolet ein stärkeres Absorptionsvermögen als ihre correspondirenden Alkohole.

3) Bei den Alkoholen und Säuren nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt das Absorptionsvermögen zu.

4) Die Aether und Ester sind für ultraviolette Strahlen ebenfalls sehr durchsichtig.

5) Ein Auftreten von Absorptionsstreifen findet bei den vorgenannten Körpern nicht statt.

6) Benzol und die Derivate desselben (Phenole, Säuren und Amine) absorbiren die ultravioletten Strahlen kräftig und zeigen starke Absorptionsbanden. Zur Prüfung dieser Stoffe müssen dünne Schichten sowie sehr verdünnte (alkoholische) Lösungen angewandt werden; es treten dann erst die Streifen hervor.

7) Isomere Körper aus der Benzolgruppe geben Spectra, welche sowohl in der Stärke als auch in der Lage der Absorptionsstreifen sehr von einander abweichen.

8) Terpene von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}$  besitzen in hohem Grade das Vermögen, die ultravioletten Strahlen zu absorbiren, doch stehen sie in dieser Beziehung unter dem Benzol und seinen Derivaten.

9) Terpene von der Formel  $C_{15}H_{24}$  haben ein erheblich stärkeres Absorptionsvermögen als die vorhergehenden.

10) Weder die Terpene selbst, noch ihre Oxyde oder Hydrate zeigen, wenn sie rein sind, unter irgend welchen Umständen Absorptionsstreifen, sondern geben immer continuirliche Spectra.

11) Isomere Terpene geben Spectra, welche im allgemeinen entweder in ihrer Länge oder dem Grad der Schwächung von einander verschieden sind.

12) Nach Verdünnung mit Alkohol kann die Gegenwart von Benzolkörpern in ätherischen Oelen in Folge des Auftretens von Absorptionsbanden erkannt, und in einigen Fällen deren Menge approximativ bestimmt werden. Die Originalabhandlungen enthalten zahl-

reiche graphische Darstellungen über die Absorptionserscheinungen, welche die obigen Substanzen in verschiedenen Verdünnungen mit Alkohol zeigen.

Landolt.

Ueber die Absorptionsspectra der Kobaltsalze von W. J. Russel (*Royal soc.* XXXI, 51). Das Spectrum des wasserfreien Chlorides wurde festgestellt. Wird Kobaltchlorid mit Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorzink zusammengesmolzen, oder in Amylalkohol, Glycerin, Salzäthern, Salzsäure gelöst, so tritt in allen Fällen das gleiche, jedoch von dem des Kobaltchlorides völlig verschiedene Spectrum auf. Dasjenige des in Salzsäure gelösten Chlorids ist für jede Concentration gleich und von besonderer Schärfe, so dass es eine empfindliche Reaction darbietet. Die concentrirte wässrige Lösung giebt das Spectrum der vorgenannten Lösungen; sind dagegen in 100 ccm Wasser 25 g und weniger Chlorid enthalten, so tritt nur ein breites nach beiden Seiten verwaschenes Absorptionsband auf. Wärme oder wasserbindende Substanzen bringen in wässrigen Lösungen des Kobaltchlorides gleiche Wirkung hervor: sie zerstören das breite Absorptionsband des Hydrats und rufen das Bänderspectrum des gelösten wasserfreien Salzes hervor. Bromid und Jodid zeigen entsprechende Erscheinungen. Wird eine Kobaltchloridlösung mit einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge Kali oder Natron versetzt, so entsteht ein Oxychlorid, dessen Bildung und Zersetzung mit Wasser durch die Aenderungen des Spectrums sichtbar wird. Der spektroskopischen Untersuchung wurden ferner unterworfen das blaue Oxyd, der mit kohlensauren Alkalien entstehende Niederschlag und die Veränderungen, welche das Spectrum des in Phosphorsalz gelösten Kobaltphosphates beim Erhitzen zeigt. Wegen aller Details und der genauen Beschreibung der Absorptionsspectra selbst verweist der Verfasser auf die später erscheinende ausführliche Abhandlung.

Schertel.

## Anorganische Chemie.

Einwirkung des Phosphors auf Jodwasserstoff- und Bromwasserstoffsäure von Albert Damoiseau (*Bull. soc. chim.* 35, 49—51, siehe diese Berichte XIII, 2410—11).

Gabriel.

Beiträge zur Kenntniss der Unterchlorsäure. 1) Ueber den Siedepunkt der Unterchlorsäure von G. Schacherl (*Ann. Chem.* 206, 68). In einem durch Zeichnung erläuterten Apparate, bei welchem jede Verbindung durch organische Substanz (Kork, Kautschuk) vermieden war, weil sich herausgestellt hatte, dass die gefährlichen Explosionen der Unterchlorsäure durch Berührung mit organischer



Substanz hervorgebracht werden, wurde der Siedepunkt der Säure bestimmt und gleich  $9.9^{\circ}$  gefunden. Versuche, die Tension des Säuredampfes bei etwas höherer Temperatur zu bestimmen, scheiterten an der Zersetzlichkeit der Säure.

2) Ueber die Einwirkung der Unterchlorsäure auf übermangansaures Kalium von E. Fürst (*Ann. Chem.* 206, 75). Chamäleonlösung wird durch Unterchlorsäure sofort entfärbt, es entsteht Chlorsäure und Mangansuperoxyd nach der Gleichung  $\text{KMnO}_4 + 3\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + 2\text{HClO}_3$ .

3) Ueber die Einwirkung von Unterchlorsäure auf Aethylen von demselben. (*Ann. Chem.* 206, 78). Leitet man durch Zersetzung eines Gemisches von chlorsaurem Kalium und Oxalsäure mit mässig verdünnter Schwefelsäure bereitete und daher mit Kohlensäure verdünnte Unterchlorsäure in überschüssiges Aethylen, so entfärbt sich im direkten Sonnenlicht das Gasgemenge schnell und es entsteht neben sehr geringen Mengen eines Oels, welches wahrscheinlich Aethylenchlorid ist, hauptsächlich Monochloressigsäure.

Pinner.

Ueber die Einwirkung der Kohlensäure auf gebrannten Kalk von F. M. Raoult (*Compt. rend.* 92, 189). Leitet man Kohlensäure über zum lebhaften Glühen erhitzten Aetzkalk, so wird derselbe weissglühend und absorbiert hierbei genau 1 Molekül Kohlensäure für je 2 Moleküle  $\text{CaO}$ , so dass eine Verbindung  $2\text{CaO} \cdot \text{CO}_2$  entsteht. Dieses basische Carbonat vermag nur bei minder hoher Temperatur, bei ca.  $550^{\circ}$  (Dunkelrothgluth) noch langsam Kohlensäure zu absorbieren, in 12 Stunden so viel, dass auf  $4\text{CaO}$   $3\text{CO}_2$  kommen, dann aber in einer vollen Woche kaum 1 pCt. Ferner verbindet sich Aetzkalk in dunkler Rothgluth mit Kohlensäure weit langsamer, wenn er vorher sehr hoch erhitzt worden ist. Der zu den Versuchen verwendete Kalk war aus dem Nitrat dargestellt worden.

Pinner.

Einwirkung der Salzsäure auf Metallchloride von A. Ditte (*Compt. rend.* 92, 242). Vor Kurzem (*diese Berichte* XIV, 105) hat Herr Ditte unter derselben Aufschrift eine Abhandlung mitgetheilt, in welcher die Ursachen der leichteren Löslichkeit mancher Chloride in Salzsäure als in Wasser mitgetheilt waren. Verfasser hat jetzt die Gründe zu erforschen gesucht, warum andere Metallchloride in Salzsäure schwerer löslich sind als in Wasser. Leitet man in eine gesättigte Chlorcalciumlösung Salzsäuregas ein, so scheidet sich das Salz  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in kleinen sehr hygroskopischen Krystallen ab. Dasselbe Salz erhält man, wenn man auf Chlorcalciumkrystalle  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Salzsäuregas leitet, wobei das Salz zuerst schmilzt und dann glänzende Plättchen des wasserärmeren Salzes sich absetzen lässt. In gleicher Weise liefert Chlorstrontium das Salz  $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Chlorcobalt liefert bei  $12^{\circ}$  mit Salzsäuregas behandelt das Salz

$2\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , bei  $35^\circ$  dagegen das Salz  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . In folgender Tabelle sind die Löslichkeitsverhältnisse (auf wasserfreies Salz berechnet) in 1 L Wasser und in bei  $12^\circ$  gesättigter Salzsäure von einer Anzahl solcher Salze gegeben:

Löslichkeit in Wasser:		in Salzsäure:	
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	700 g	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	270 g
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	500 -	$\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20 -
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	720 -	$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	65 -
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	415 - (roth)	$2\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	205 - (blau)
		$\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	g (blau)
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	600 - (grün)	$\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	40 - (grünlichbr.)
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	870 - (rosa)	$\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	190 - (weiss)
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	630 - (bläulichgr.)	$\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	290 - (gelbbraun).

Bei den erwähnten Salzen, die sämmtlich sehr krystallwasserreich und sehr leicht löslich sind, bewirkt also die Salzsäure die Entstehung wasserärmerer und weniger leicht löslicher Salze. Aber es giebt eine zweite Reihe von Chloriden, die wasserfrei sind und deren Löslichkeit in Salzsäure geringer wird, proportional der Concentration der Säure, ohne dass die Zusammensetzung des Salzes sich ändert. Die Löslichkeit einiger solcher Salze in Wasser und gesättigter Salzsäure bei  $17^\circ$  ist in folgender Tabelle gegeben:

Löslichkeit in Wasser:		in Salzsäure:	
KCl	35	1.9	pCt.
$\text{NH}_4\text{Cl}$	33.7	3.7	-
$\text{BaCl}_2$	32.9	0.4	-
$\text{NaCl}$	27.0	0.0	-
$\text{TiCl}$	0.5	0.04	-

Pinner.

Ueber den Verlust an Stickoxyden bei der Schwefelsäurefabrikation und ein Mittel, denselben zu verringern von Lasne und Benker (*Compt. rend.* 92, 191 und *Chem. News* 43, 78). Es ist dem Verfasser geglückt, durch Auffindung der Ursachen des Verlustes an Stickoxyden bei der Darstellung der Schwefelsäure diesen Verlust auf den dritten Theil herabzumindern. Da die Gase, welche aus den Bleikammern austreten, wenigstens 5 pCt. überschüssigen Sauerstoff enthalten, so würden die Stickoxyde hauptsächlich als Untersalpetersäure vorhanden sein. Nun kann zwar Schwefelsäure von  $62^\circ$  B. unter gewissen Bedingungen sich mit Untersalpetersäure verbinden, aber diese Verbindung wird schon durch einen Luftstrom zersetzt. Dagegen vereinigt sich Schwefelsäure mit salpetriger Säure zu der sehr stabilen und nur durch Wasser zersetzbaren Nitroschwefelsäure. Nach den Beobachtungen der Verfasser enthält die Schwefelsäure des Gay-Lussacthurms um so weniger Nitrose, je stärker gefärbt die Gase eintreten und es wird diese Thatsache in der Weise erklärt,

dass bei den nicht gefärbten, also schweflige Säure enthaltenden Gasen die Untersalpetersäure durch die schweflige Säure nur zu salpetriger Säure reducirt wird, weil die Gase ziemlich trocken in den Thurm eintreten, die salpetrige Säure aber verbindet sich sofort mit der Schwefelsäure und entgeht so weiterer Reduktion. Die Schwefelsäure des Thurms sammelt nur die so entstandene Nitroschwefelsäure. Bedingung ist, dass die Gase etwas, aber nur wenig feucht sind. Da aber unter gewöhnlichen Umständen die Fabrikation nicht so eingerichtet werden kann, dass ein sehr kleiner Ueberschuss von schwefliger Säure in den die Kammern verlassenden Gasen vorhanden ist, lassen die Verfasser schweflige Säure von passendem Feuchtigkeitsgrade und in regulirbarem Strome in den Fuss des Thurms hineinleiten und erreichen dadurch nicht nur, dass die Ausgaben für Salpeter sich auf ein Drittheil reduciren, sondern dass man auch bei demselben Rauminhalt der Kammer eine weit grössere Menge Schwefelsäure in der Zeiteinheit darstellen kann. In der Fabrik von Javel, wo die Versuche im Grossen ausgeführt worden sind, hat man, ohne die Ausgaben für Nitrat zu vermehren, bis 2.4 kg Pyrit auf je 1 Cubikmeter der Kammer verbrennen können.

Pinner.

Ueber phosphorsaure Thonerde von L. L. de Koningk und Thiriart (*Zeitschr. anal. Chemie* 20, 90). Phosphorsaure Thonerde ist bei Gegenwart eines Ueberschusses von Phosphorsäure und phosphorsauren Alkalien leicht in Ammoniak löslich. Durch Essigsäure ist sie aus der ammoniakalischen Lösung wieder fällbar. (S. a. Rivot Docimasie, II, 340.) Arsensäure und arsensaure Alkalien verhalten sich ebenso.

will.

Ueber die Zusammensetzung des Weldonschlammes und einiger ähnlicher Substanzen von Ch. Jezler (*Dingl. pol. J.* 239, 74). Weldon nimmt an, dass das bei seinem Braunsteinregenerationsverfahren aus den Manganchlorürlaugen der Chlorkalkfabrikation entstehende Mangandioxyd an Kalk gebunden sei zu einem Manganit  $(\text{MnO}_2)_2\text{CaO}$ . Post bekämpft diese Annahme (siehe *diese Berichte* XII, 1454, XII, 1539, XIII, 50) während Lunge andererseits (siehe *diese Berichte* XIII, 935) für die Weldon'sche Theorie eintritt (siehe auch Weldon, *Chem. News* 42, 10 und Lunge, *Chem. News* 42, 19). Der Verfasser giebt zunächst, Bezug nehmend auf eine frühere Arbeit, (*Dingl. pol. J.* 1875, 215, 446) an, dass die von ihm zur völligen Oxydation der Kalkmanganniederschläge vorgeschlagene hohe Temperatur sich nicht als nothwendig erwies, wenn dieselben in geeigneter Weise vorbereitet sind. Die Untersuchung der ohne Anwendung hoher Temperatur erhaltenen Regenerationsprodukte zeigte, dass dieselben wechselnde Mengen von Mangansuperoxyd, aber immer mehr als 2 Moleküle  $\text{MnO}_2$  auf 1 Molekül Basis enthielten. Wenn die Produkte nicht über  $20^\circ$  erhitzt waren, zeigten sie stets einen Wassergehalt,

welcher höher ist, als der Formel  $\text{CaMnO}_6\text{H}_2$  (?) entspricht. Um die Menge der vorhandenen Kalkmanganverbindung zu bestimmen, musste eine Methode gefunden werden, welche eine Trennung des gebundenen und des fremden Kalkes gestattete. Es werden nun diese Verbindungen, wenn sie in fein vertheiltem Zustand in Wasser suspendirt sind, durch Kohlensäure zerlegt, indem der Kalk als Bicarbonat ausgezogen wird. Umgekehrt zersetzen Mangansuperoxyd, die von Gorgeu beschriebenen Körper, getrockneter Weldonschlamm u. s. w. beim Erwärmen auf  $120^\circ$  im zugeschmolzenen Rohr das Calciumcarbonat unter Entbindung von Kohlensäure. Auf dieselben Verbindungen wirkt dagegen Kohlensäure, wenn sie in feuchtem nur bröcklichem Zustand damit in Berührung gebracht werden, nicht zersetzend ein. Dies Verhalten wurde benutzt, um den an Mangansuperoxyd gebundenen von dem fremden Kalk zu trennen. Die Substanzen wurden in feuchtem Zustand 12 Stunden in eine Kohlensäureatmosphäre gebracht, um etwa vorhandenes Kalkhydrat in Carbonat umzuwandeln, bei  $110 - 120^\circ$  getrocknet, um das gebildete Bicarbonat zu zersetzen, und dann aus der Bestimmung der Kohlensäure und des gesammten Kalkes der an  $\text{MnO}_2$  gebundene Kalk berechnet. Bei Gegenwart von Kalk und Magnesiasilicaten wird die Methode ungenau; für die Praxis ist dies aber weniger von Bedeutung, da magnesiabaltige Kalke für die Regeneration nicht gesucht sind. Aus allen nach dieser Methode erlangten Resultaten ging hervor, dass die gefundenen Mengen  $\text{MnO}_2$  sich nicht durch die Existenz von Verbindungen wie  $\text{CaO}$ ,  $2\text{MnO}_2$  oder  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  erklären lassen, vielmehr stehen die Resultate in überraschender Uebereinstimmung mit den Angaben von Post. Auch Verbindungen wie  $\text{MnO} \cdot 5\text{MnO}_2$ ,  $\text{CaO} \cdot 5\text{MnO}_2$  oder ähnliche konnten niemals von constanter Zusammensetzung erhalten werden. wiii.

**Zur Darstellung von Ferricyankalium** von K. Seuberlich (*Dingl. p. J.* 238, 484). Die Angabe, dass aus Ferrocyanalium mit Bleisuperoxyd in alkalischer Lösung Ferricyankalium dargestellt werden kann (s. über d. Gegenstand *Dingl. p. J.* 1857, 146, 155 (Schönbein) 1859, 151, 430 (Böttger) 1880, 238, 75 (Lunge), wurde einer Prüfung unterworfen. Der Verfasser gelangte zu demselben Resultate wie Lunge, dass eine vollständige Umwandlung nur erreicht wird, wenn das frei werdende Alkali durch eine Säure gebunden wird. Die Umsetzung gelingt vollständig schon in der Kälte, wenn der Lösung von Ferrocyanalium Bleisuperoxyd und dann unter Umrühren verdünnte Salzsäure in kleinem Ueberschuss zugesetzt wird. Bei Anwendung von Mennige sind höhere Temperatur und grössere Mengen von Salzsäure nöthig. — Auch mit Mangansuperoxyd gelingt die Oxydation schon in der Kälte, wenn man auf 1 Molekül Ferrocyanalium 1 Molekül Mangansuperoxyd nimmt. In beiden Fällen erhält man nach dem Neutralisiren mit Soda aus dem Filtrat ein sehr reines

Salz, im zweiten Falle ist die Flüssigkeit aber schwer zu filtriren. Doch glaubt der Verfasser durch Zusatz von kohlen-sauren Salzen und Einblasen von Luft die entstandenen Manganoxjde so weit oxydiren zu können, dass das Auswaschen keine Schwierigkeit mehr bietet. Nach Zusatz einer Basis liesse sich der Manganschlamm dann leicht wieder in Superoxyd überführen. Jede der beiden Methoden erscheint geeignet das alte Chlorverfahren zu verdrängen. Will.

**Ueber die Umwandlung der Destillationsgefässe der Zinköfen in Zinkspinell und Tridymit** von Hans Schulze und Alfred Stelzner (*Neues Jahrbuch f. Mineral.* 1881, I, 120—161). Die den Hüttenleuten längst bekannte Blaufärbung, welche die Chamotte der Zinkdestillationsgefässe bei längerem Gebrauche annimmt, hängt nach mikroskopischer und chemischer Untersuchung der Verfasser mit einer Umwandlung der kieselsauren Thonerde in Zinkspinell,  $ZnO \cdot Al_2O_3$ , und freie Kieselsäure zusammen, und zwar vollzieht sich dieser Process unter dem Einflusse der die Chamotte durchdringenden Zinkdämpfe. Die Zinkoxydthonerde-Verbindung erscheint im Dünnschliffe unter dem Mikroskope in regulären Formen; sie lässt sich durch Flusssäure isoliren und ist der Träger der blauen Färbung, deren Ursache indess noch unaufgeklärt ist. Die Kieselsäure erscheint in gut charakterisirter Tridymitgestalt. Schulze.

**Beitrag zur Geschichte der Salpeterbildung** von P. Hautefeuille und Chappuis (*Compt. rend.* 92, 134). In Verfolg ihrer Untersuchung über die Ozonisirung eines Gemenges von Sauerstoff und Stickstoff, wobei sie bei Anwendung eines völlig trockenen Gasgemenges im Spectralapparat eigenthümliche, nicht dem Ozon angehörende feine Absorptionslinien gefunden haben, die sie der Entstehung von Uebersalpetersäure zuschreiben, weil die diese Linien liefernde Verbindung durch Hitze in Untersalpetersäure, durch Wasser in Salpetersäure sehr leicht zersetzt wird (vergl. *diese Ber.* XIV, 357), haben die Verfasser beobachtet, dass die schmalen Linien auch auftreten, wenn man bei der Ozonisirung des Gasgemenges so schwache Ströme anwendet, dass in einer 2 Meter dicken Schicht die Streifen des Ozons noch nicht bemerkt werden können. Die Linien werden stärker bei Anwendung von Elektricität stärkerer Spannung. Ferner verschwinden die Linien beim Erhitzen des Gasgemenges auf  $130^{\circ}$  in wenigen Augenblicken. Leitet man einen langsamen, sehr feuchten Luftstrom durch den auf  $100^{\circ}$  erhitzten Ozonisor, so erhält man beträchtliche Mengen von Salpetersäure. So lieferten 3 L Luft 0.054 g Salpetersäure.

Bekanntlich hat Schönbein die Entstehung des Salpeters in der Natur der Einwirkung von Ozon auf Stickstoff zugeschrieben, Berthelot dagegen hat nachgewiesen, dass das Ozon überhaupt nicht auf Stickstoff wirkt. Verfasser glauben nun, dass möglicher Weise

die erwähnte Uebersalpetersäure als Mittelglied auftretend die Bildung des Salpeters zu erklären geeignet sei. Pinner.

**Ueber einige neue Produkte der Sodafabrikation** von C. Ram-  
melsberg (*Monatsber. Berl. Akad.* 1880, 777). I. Vanadinhaltiges  
Natriumphosphat. — Gelbe und rothe oktaëdrische Krystalle aus  
Sodalaugen der Fabrik zu Schöningen wurden zuerst vom Verfasser  
(*Monatsber. Berl. Akad.* 1864, 680) als Vanadinsäure haltendes Natrium-  
phosphat von der Formel  $\text{Na}_2\text{PO}_4 + 10 \text{ aq}$  beschrieben; bald dar-  
auf stellte Baumgarten (*Dissert. Göttingen* 1865) für ein rothes Salz  
gleicher Herkunft die Zusammensetzung  $(\text{NaFl} + 2 \text{ Na}_3\text{PO}_4) + 19 \text{ aq}$   
fest. Durch Umkrystallisiren solcher Krystalle, welche in der Fabrik  
zu Schönebeck aufgetreten waren, erhielt der Verfasser farblose Oktaëder,  
welchen er die Formel  $(\text{NaFl} + 2 \text{ Na}_3\text{PO}_4) + 18 \text{ aq}$  zuerkennt,  
weil aus gemischten Lösungen von Fluornatrium, Natriumvanadinat,  
Natriumphosphat und Aetznatron Oktaëder von der Zusammensetzung  
 $\left\{ \begin{array}{l} 6 (\text{NaFl} + 2 \text{ Na}_3\text{PO}_4) + 18 \text{ aq} \\ (\text{NaFl} + 2 \text{ Na}_3\text{VO}_4) + 18 \text{ aq} \end{array} \right\}$  sich ausschieden. Das ursprüng-  
liche rothe und gelbe Salz, das seine Farbe einer geringen Menge von  
Schwefeleisennatrium verdankt, enthält nicht unbeträchtliche Mengen  
Kieselsäure, welche in das farblose Salz nicht übergeht. Verfasser  
weist darauf hin, dass das von ihm beschriebene sowie auch das von  
Briegleb (*Liebigs Ann.* 97, 25) entdeckte Natriumfluophosphat  $(\text{NaFl} + \text{Na}_3\text{PO}_4) + 12 \text{ aq}$  in der Form des Fluornatriums krystallisiren<sup>1)</sup>.

II. Künstlicher Gay-Lussit. Die in einigen amerikanischen  
Salzseen vorkommende Verbindung  $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3) + 5 \text{ aq}$  hat  
Verfasser in Krystallen wieder erkannt, welche aus geklärten Sodalaugen  
der Fabrik zu Schönebeck sich ausgeschieden haben. Die Identität  
der Krystallform wurde von Arzruni festgestellt. Das Auftreten  
dieses Salzes ist eine der Ursachen des in der Fabrikation beobach-  
teten Sodaverlustes. Schertel.

**Einige Versuche zur Feststellung der Zusammensetzung der  
beim Causticiren der Soda mit Kalk zurückbleibenden natrium-  
haltigen Verbindungen** von W. Smith und W. J. Liddle. (*Chem.  
News* 43, 7). Der krystallinische Niederschlag, welcher beim Ver-  
setzen von Sodalösung mit Kalkwasser in den verschiedensten Ver-  
hältnissen entsteht, enthält 98.07 pCt. Calciumcarbonat und 1.93 pCt.  
 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Dies Produkt, sowie der bei der Causticirung entstehende  
Kalkschlamm (derselbe enthielt 3 pCt. Soda in unlöslicher Form)  
wurden in ihrem Verhalten

<sup>1)</sup> T. E. Thorpe (*Chem. News* 25, 225; Jahresber. 1872, 207), hat für ein  
in der Fabrik von Tennant gefundenes rothes vanadinhaltiges Salz die von Baum-  
garten aufgestellte Formel bestätigt. Der Referent.

- 1) beim Erwärmen,
- 2) bei andauernder Behandlung mit siedendem Wasser,
- 3) bei Behandlung mit einer siedenden Lösung von Natriumsulfid

untersucht.

Beide Produkte verhalten sich ganz analog. Nach einstündigem Glühen lässt sich alles Natriumcarbonat durch verdünnten Alkohol leicht ausziehen. — Nach sechsständigem Kochen mit Wasser war nur noch ein kleiner Rest der Natriumverbindung (0.2 pCt.) im Rückstand nachzuweisen. — Beim Kochen mit Natriumsulfidlösung blieb mehr Natrium im unlöslichen Rückstand, als bei Anwendung von reinem Wasser. — Aehnliche Resultate hat schon Kynaston veröffentlicht. Auch die von Fritsche (*Journ. pr. Chem.* 93, 339) mitgetheilte Untersuchung des künstlichen Gay-Lussit's ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$ ) führte zu gleichen Beobachtungen. Diese Verbindung wurde ebenfalls im entwässerten Zustande leicht zersetzt, so dass es scheint, als ob die beiden Carbonate durch das Krystallwasser zusammen gehalten würden.

In der Technik wird die beim Causticirungsprocess im Kalkschlamm zurückbleibende unlösliche Soda nicht verloren, wenn der Kalkschlamm bei Herstellung der Sodamischung wieder Verwendung findet. Andernfalls, z. B. in den Seifenfabriken, entsteht ein Verlust von etwa  $7\frac{1}{2}$  pCt. (berechnet für den trocknen Kalkschlamm). Der Verlust kann herabgedrückt werden, wenn bei der Darstellung der Mischung von Robsoda eine möglichst kleine Menge von Kalk verwendet wird. (Vergl. das vorhergehende Referat.) Will.

Ueber eine feste Verbindung von Bor mit Wasserstoff von B. Reinitzer (*Monatshefte f. Chem.* 1880, 792 — 799). — Die durch Einwirkung von Kalium auf Borsäure oder Borfluorkalium entstehende Masse giebt, nachdem die Kalisalze ausgewaschen sind, an weitere Mengen Wasser Bor in dunkelgelber Auflösung ab. Nach Berzelius (*Lehrbuch*, 5. Aufl. I, 315) ist das gelöste eine allotropische Modification des Bors, nach dem Verfasser ein fester Borwasserstoff, entstanden durch die Wirkung des Wassers auf Borkalium. Aus den concentrirten Filtraten wurde durch Chlorcalcium ein zarter, grünlich brauner Rückstand abgesondert, mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Das grünschwärze Pulver, sowie die feinsten Theile des Rückstandes auf dem Filter zeigten beim Erwärmen in einem Glaskölbchen plötzliches Erglühen und aus dem zur feinen Spitze ausgezogenem Halse trat ein entzündliches mit grün umsäumter Flamme brennendes Gas. Erhitzte man die im Platinschiffchen befindliche Substanz in einer mit Kupferoxyd beschickten Röhre, so sammelte sich Wasser in der vorgelegten Chlorcalciumröhre. Erst

nach Verschwinden der grünen Flamme und Steigerung der Temperatur beginnt bei Ueberleiten von Sauerstoff die Verbrennung des Bors unter Verbreitung eines blendend weissen Lichtes. In drei Versuchen wurden 2.67, 2.35, 1.65 pCt. Wasserstoff erhalten. Die Unreinheit der Masse gestattete somit nicht die Aufstellung einer Formel.

Schertel.

**Ueber einige Eigenschaften des Bromammoniums** von J. M. Eder (*Monatshefte für Chemie* 1880, 948—951). Specificisches Gewicht des krystallisirten Bromammoniums 2.3270, des sublimirten 2.3394. Das Salz löst sich bei 10° in 1.51 Th. Wasser, bei 100° in 0.78 Th., bei 15° in 32.3 Th. Alkohol, bei Siedetemperatur in 9.5 Th.; eine wässerige Lösung desselben giebt bereits bei 30° C. an einen durchgeleiteten (von Ammoniak vorher befreiten) Luftstrom nachweisbare Mengen Ammoniak ab.

Schertel.

**Ueber die basischen Sulfate des Eisens** von Spencer Uffreville Pickering (*Chem. soc.* 1880, 807—828). Der Verfasser sucht in seiner ausführlichen Abhandlung durch zahlreiche Versuchsreihen zu beweisen, dass von sämtlichen bisher beschriebenen basischen Ferrisulfaten nur das Salz  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ , mit 80 pCt.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , als eine wohl definirte Verbindung angesehen werden könne. Dieses Salz fiel durch blosse starke Verdünnung einer Ferrisulfatlösung (5 cc einer 20procentigen auf 2, 3.5, 6 L Wasser) oder wenn zu einer weniger verdünnten Lösung Natriumcarbonat, doch nicht mehr als 1.6 Molekül  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf 1 Molekül  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , gegeben wurde. Werden aber gleiche Mengen der ursprünglichen 20proc. Lösung zu verschiedenen Mengen kochenden Wassers gefügt oder Lösungen von gleicher Verdünnung verschieden lang im Sieden erhalten, so erhält man Niederschläge von verschiedener Zusammensetzung (80—84.4 pCt.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im wasserfreien Präcipitat). Trägt man die analytischen Ergebnisse jeder Versuchsreihe in Coordinatensysteme, in welchen die eine Ordinate die zur Verdünnung benutzten Wassermengen oder die Dauer des Siedens, die andere die gefundenen Gehalte an Eisenoxyd darstellt, so erhält man stetig, nicht sprungweise steigende Curven. In einer anderen Versuchsreihe wurden 17 Lösungen, deren Sulfatgehalt zwischen 0.5 und 5.0 pCt. lag, 30 Minuten im Kochen erhalten. Aus den schwächeren Lösungen, welche vor Beginn des Siedens schon sich trübten, fielen dunkel orangerothe Niederschläge mit 85 pCt. und mehr Eisenoxyd. Dieser Procentgehalt verminderte sich allmählich mit wachsender Stärke der Lösung, bis von dem Punkte an, bei welchem vor Eintritt des Kochens keine Trübung erfolgt, der Eisenoxydgehalt sehr rasch bis auf 65 pCt. und dann wieder langsam auf 57 pCt. herabsinkt. Die graphische Darstellung dieser Versuchsergebnisse giebt eine Curve, welche zwar in dem mittleren Verlaufe einen steilen Absturz, aber dennoch nirgends eine sprungweise Aende-



rung zeigt. Mannichfache Variationen der obigen Versuche, bezüglich welcher auf das Original verwiesen werden muss, gaben wenig abweichende Ergebnisse. Auch die Versuche Scheerer's (*Pogg. Ann.* 44, 453), welcher Ferrisulfatlösungen von verschiedenen Verdünnungsgraden zum Sieden brachte und in den abgeschiedenen basischen Salzen eine bestimmte chemische Verbindung,  $3 \text{Fe}_2 \text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$  erhalten haben wollte, lieferten unter den Händen des Verfassers Präcipitate, deren Eisengehalte allmähliche Uebergänge zeigten. Ebenso die Versuche von Berzelius (*Gilb. Ann.* 40, 293), welcher metallisches Eisen auf eine Lösung von Ferrisulfat bei  $30-40^\circ \text{C}$ . einwirken liess und ein basisches Sulfat erhielt von der Formel  $3 \text{Fe}_2 \text{O}_3 \cdot 4 \text{SO}_3$ ; bei Wiederholung ergaben sich dem Verfasser nur Verbindungen, welche zwischen 82.16 und 77.80 pCt.  $\text{Fe}_2 \text{O}_3$  hatten. Als bestimmte chemische Verbindung war somit bei der Arbeit des Verfassers nur das basische Salz,  $2 \text{Fe}_2 \text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ , mit 80 pCt.  $\text{Fe}_2 \text{O}_3$  erhalten worden; ein anderes mit weniger als 56 pCt.  $\text{Fe}_2 \text{O}_3$  war vielleicht den eisenoxydärmeren Niederschlägen in verschiedenen Verhältnissen beigemengt, wurde aber nie in reinem Zustande dargestellt.

Schertel.

**Beitrag zur Kenntniss der Schwefelverbindungen des Chroms** von Max Gröger (*Monatshefte für Chem.* 1880, 242—249). Als ein Gemenge von Chromhydroxyd mit Schwefel im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrome erhitzt, die geglühte Masse wiederholt mit Schwefel zusammengerieben und geglüht wurde, erhielt der Verfasser bei mehren Operationen ein grauschwarzes, selbst in kochender Salzsäure fast unlösliches, in Salpetersäure ohne Schwefelabscheidung sich lösendes Pulver von der Zusammensetzung  $\text{Cr}_3 \text{S}_4$ . Aus Lösungen, welche auf 1 Molekül  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  etwas mehr als 1 Molekül  $\text{ZnSO}_4$ , beziehentlich  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{MnSO}_4$  enthielten, wurden durch Ammoniak die Oxyde gefällt und dieselben wiederholt im Rose'schen Tiegel mit Schwefel gemengt im Wasserstoffstrome erhitzt; die Zinkverbindung wurde noch in einer Kugelhöhre im überströmenden Schwefeldampfe 4 Stunden geglüht. Nachdem den erhaltenen Massen durch Kochen mit Salzsäure die überschüssigen Sulfide,  $\text{RS}$ , entzogen worden, stellten sie nach Ausweis der Analysen Verbindungen dar von der Zusammensetzung  $\text{RS} \cdot \text{Cr}_2 \text{S}_3$ , welche bei weiterem Kochen an Salzsäure nichts mehr abgaben, beim Erhitzen an der Luft unter Erglühen und Entwicklung von Schwefligsäure die entsprechenden Verbindungen  $\text{RO} \cdot \text{Cr}_2 \text{O}_3$  bildeten. Die Zinkverbindung war ein violettbraunes, die Eisenverbindung ein schwarzes, die Manganverbindung ein chocoladebraunes (unkrystallinisches?) Pulver. Der Verfasser hat für jeden der Körper die Unlöslichkeit in Wasser, das spezifische Gewicht aber nicht constatirt.

Schertel

## Organische Chemie.

Ueber die Ulinverbindungen, welche bei Einwirkung von Säuren auf Zuckerstoffe erzielt werden von F. Sestini (*Landw. Versuchsst.* 26, 285, siehe *diese Berichte* XIII, 1877).

Notiz über Waldivin von C. Tanret (*Soc. chim.* 1881, 104 siehe *diese Berichte* XIII, 2427).

Ueber Verbindungen von Chlorcalcium mit fetten Säuren von Ad. Lieben (*Monatsh. f. Chem.* 1, 919—947). Vor mehreren Jahren hat Verfasser (*Liebigs Ann.* 187, 132) mitgetheilt, dass die Fettsäuren allgemein mit Chlorcalcium Verbindungen einzugehen vermögen und hat jetzt die Verbindungen, welche Chlorcalcium mit Buttersäure zu liefern vermag, eingehend studirt, dieselben bilden zuweilen grosse Krystalle, sind äusserst hygroskopisch und zerfliessen fast augenblicklich an der Luft, sie können nur durch Auswaschen mit Buttersäure selbst von anhängender Mutterlauge befreit werden, sind aber auch in reiner Buttersäure ziemlich löslich, sie können weder durch Erhitzen, noch durch längeres Stehen über Kalk getrocknet werden, weil sie sich leicht unter Säureabgabe zersetzen, sondern müssen auf Thonplatten (etwa 2 Tage) über Schwefelsäure getrocknet werden.

Lässt man eine Lösung von Chlorcalcium in reiner wasserfreier Buttersäure in mit Glasstopfen verschlossenem Gefässe an der Luft stehen, so scheiden sich nach mehr oder minder langer Zeit Krystalle aus, die ausser Chlorcalcium und Buttersäure noch Wasser enthalten, das sie aus der Luft angezogen haben müssen. Beim Aufbewahren der Gefässe im Chlorcalciumexsiccator bilden sich keine Krystalle. Andererseits erhält man aus einer solchen Lösung beim Verdunstenlassen im Trockenraum Krystalle, welche jedoch neben Chlorcalcium und Säure auch buttersauren Kalk enthalten, so dass das Chlorcalcium zum Theil durch die Säure zersetzt wird. (Als Trockenraum benutzt Lieben eine Glocke, in der sich Schwefelsäure und Kalk befindet, da er die Beobachtung gemacht hat, dass Schwefelsäure ebenso begierig Buttersäure zu absorbiren vermag, wie Kalk.) Endlich können die wasserhaltigen Krystalle durch Stehenlassen über Schwefelsäure wasserfrei gemacht werden. Die wasserhaltige Verbindung wurde gewonnen, indem eine durch lang dauernde Digestion in gelinder Wärme (höchstens 40°) bewirkte Lösung von Chlorcalcium in Buttersäure mit sehr wenig Wasser (auf 70 ccm 3 ccm) versetzt und der entstandene Niederschlag in trockener Atmosphäre abgesaugt und mit wenig Buttersäure gewaschen wurde. Der Niederschlag hat die Zusammensetzung  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Setzt man etwas mehr Wasser zu der Lösung, so verwandelt sich der anfangs voluminöse Niederschlag in ein grobkrySTALLINISCHES, sich schnell zu Boden senkendes

Pulver, welches ein Gemenge der vorhergehenden Verbindung mit Chlorcalciumhydrat ist. Auf weiteren geringen Wasserzusatz verschwindet auch dieser Niederschlag schnell und die Flüssigkeit theilt sich in zwei Schichten, von denen die obere hauptsächlich aus Buttersäure, die untere aus Chlorcalciumlösung besteht. Die durch Verdunstenlassen über Schwefelsäure und Kalk entstehenden Krystalle bilden sich hauptsächlich als Efflorescenz und sind  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  zusammengesetzt. Endlich geht die wasserhaltige Verbindung  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  beim langen Stehen über Schwefelsäure in die Verbindung  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  über. Pinner.

Ueber einige Platincyandoppelverbindungen von Roman Scholz (*Monatsh. f. Chemie* 1, 900). Folgende Platincyandoppelsalze sind aus Baryumplatincyänür und den entsprechenden Sulfaten dargestellt worden. Hydroxylammoniumplatincyänür,  $\text{PtCy}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{Cy} + 2\text{H}_2\text{O}$ , bildet dunkelorange gelbe, leicht zerfliessliche Prismen mit blauer Fluorescenz, ist sehr leicht in Wasser, Weingeist und Aether löslich und wird bei  $55^\circ$  wasserfrei. Aethylammoniumplatincyänür,  $\text{PtCy}_2 \cdot 2\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Cy}$ , bildet grosse farblose, allmählich zerfliessende tetragonale Krystalle ( $a : a : c = 1 : 1 : 0.7738$ , optisch einaxig, positiv). Diäthylammoniumplatincyänür,  $\text{PtCy}_2 \cdot 2\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cy}$ , farblose, bei  $165^\circ$  sich zersetzende Krystalle, triklin mit unebenen Flächen ( $a : b : c = 1.75 : 1 : 1.39$ ;  $\alpha = 83^\circ.11$ ,  $\beta = 93^\circ.18$ ,  $\gamma = 94^\circ.6$ ). Triäthylammoniumplatincyänür,  $\text{PtCy}_2 \cdot 2\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cy} + 2\text{H}_2\text{O}$ , farblose, monokline Krystalle, bei  $80^\circ$  schmelzend. Anilinplatincyänür,  $\text{PtCy}_2 \cdot 2\text{NH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cy}$ , perlmutterglänzende, leicht lösliche triklone Blättchen. Paratoluidinplatincyänür,  $\text{PtCy}_2 \cdot 2\text{NH}_3(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Cy}$ , keilförmige, schwach rosensrothe, monokline Krystalle.  $\alpha$ -Naphthylaminplatincyänür,  $\text{PtCy}_2 \cdot 2\text{NH}_3(\text{C}_{10}\text{H}_7)\text{Cy}$ , graue, in Wasser schwer lösliche, rhombische Krystalle. Ammoniumhydroxylammoniumplatincyänür,  $\text{PtCy}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cy} \cdot \text{NH}_4\text{OCy} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , gelbe Prismen mit zeisigrünem Reflex in der Richtung der Hauptaxe, schon bei längerem Aufbewahren sich zersetzend. Lithiumhydroxylammoniumplatincyänür,  $\text{PtCy}_2 \cdot \text{LiCy} \cdot \text{NH}_4\text{OCy} + 3\text{H}_2\text{O}$ , purpurrothe, hygroskopische Prismen mit grünem Reflex, bei  $120^\circ$  wasserfrei werdend. Die letzten beiden Salze sind durch Krystallisirenlassen der in äquivalenten Mengen vermischten Lösungen der Componenten dargestellt worden. Pinner.

Ueber Condensationsprodukte der Aldehyde und ihrer Derivate von Ad. Lieben und S. Zeisel, I. Abhandlung, Crotonaldehyd und seine Derivate (*Monatsh. f. Chemie* 1, 818—840, vergl. diese Berichte XII, 570). Der zu den Versuchen verwendete Crotonaldehyd wurde dargestellt, indem 1 Volum einer concentrirten Natriumacetatlösung mit ca. 10 Volumen Aldehyd in geschlossenen Gefässen 24 Stunden auf  $100^\circ$  erhitzt und das Produkt fraktionirt

wurde. Der Crotonaldehyd löst sich unter Erwärmen in concentrirter Natriumbisulfidlösung auf und beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Aus dieser Verbindung lässt sich aber der Crotonaldehyd durch Sodalösung nicht wieder gewinnen. Für dieses Verhalten, welches auch das Acrolein zeigt, wird weitere Untersuchung vorbehalten. Der Crotonaldehyd verbindet sich ferner leicht mit 2 Atomen Brom zu einer schweren, nicht destillirbaren und bei 35° noch nicht erstarrenden Flüssigkeit, die beim Stehen sich dunkel färbt und Bromwasserstoff abspaltet und die mit Natriumbisulfid sich leicht verbindet. Interessant ist die Reduction des Crotonaldehyds, die dem Verfasser auf folgendem Wege gelungen ist: 1 Theil (je 25 g) Crotonaldehyd wird in 15 Theilen 50procentiger Essigsäure gelöst und mit 3 Theilen feiner Eisenfeile versetzt, darauf unter häufigem Schütteln das Gemenge 8 Tage stehen gelassen, schliesslich einige Stunden am Rückflusskühler erwärmt und destillirt. Es geht zuerst ein sehr leicht flüchtiges Oel über, welches zum Theil in dem wässrigen Destillat sich löst und aus demselben durch wiederholte Destillation gewonnen werden kann. Das Oel wird darauf aus dem Wasserbade destillirt, bei welcher Temperatur nur ein Theil übergeht, der Rückstand mit Natriumbisulfidlösung geschüttelt, der ungelöste Theil abgehoben, mit verdünnter Kalilauge am Rückflusskühler gekocht, destillirt und durch wiederholte Destillation und Pottaschezusatz aus der wässrigen Lösung gewonnen. Der aus dem Wasserbade abdestillirende Theil des Oels ist Normalbutyraldehyd (Siedep. 55—58°). Der höher siedende Theil kocht bei 117—117.5°, ist jedoch ein Gemenge von Normalbutylalkohol und Crotonylalkohol. Aus diesem Gemenge kann der Butylalkohol leicht in reinem Zustande gewonnen werden, indem man zu der Flüssigkeit Brom bis zur Gelbfärbung setzt und den leicht siedenden Antheil im Vacuum abdestillirt (unter 50 mm Druck bei 56°), oder indem man das Bromadditionsprodukt mit der 20fachen Menge Wasser 30 Stunden lang am Rückflusskühler kocht (dadurch das Bromid in nicht flüchtiges Butenylglycerin überführt) und den Butylalkohol durch Destillation trennt. Die Reindarstellung des Crotonylalkohols aus dem Gemenge gelingt viel schwieriger. Das Bromadditionsprodukt, aus welchem im Vacuum (50 mm) der Butylalkohol abdestillirt ist, geht unter demselben Druck bei 120—130° über, zersetzt sich aber dabei zum grössten Theil in  $C_4H_7BrO$ . Es wird deshalb das unreine, nach dem Abdestilliren des Butylalkohols im Vacuum als Rückstand bleibende Bromid mit 40 Theilen Wasser übergossen und mit 1 proc. Natriumamalgam behandelt. Das gewonnene und durch wiederholte Destillation gereinigte bromfreie Oel ist nahezu reiner Crotonylalkohol (mit ca. 10 pCt. Butylalkohol). Es siedet bei 117.5—120°, besitzt einen, dem Allylalkohol ähnlichen, aber nicht stechenden Geruch und verbindet sich begierig mit Brom.

Mit Jodwasserstoffgas, ebenso mit Jod und Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, liefert das Gemenge von Butyl- und Crotonylalkohol ein Gemenge von normalem und secundärem Butyljodür, wie durch die V. Meyer'sche Nitrolsäurereaktion nachgewiesen wurde. Es wird also durch Jodwasserstoffsäure der Crotonylalkohol in secundäres Butyljodür übergeführt. Kocht man das Bromadditionsprodukt mit vielem Wasser, so entsteht aus dem Crotonylalkoholbromid Butenylglycerin,  $C_4H_{10}O_3$ . Man destillirt den beigemengten Butylalkohol ab, setzt zum Rückstand, um die entstandene Bromwasserstoffsäure zu entfernen, überschüssiges Bleioxyd, dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein und zieht den rückbleibenden Syrup mit absolutem Weingeist aus. Die alkoholische Lösung hinterlässt das Butenylglycerin als eine sehr dicke, rein süß schmeckende Flüssigkeit, die unter dem Druck von 27 mm unter sehr geringer Zersetzung bei  $172-175^{\circ}$  siedet und in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether zu einer glasartigen Masse erstarrt. Durch 20stündiges Erhitzen mit 6—7 Theilen Essigsäureanhydrid auf  $150^{\circ}$  geht dieses Glycerin in das Triacetin,  $C_4H_7(C_2H_3O_2)_3$ , über, welches (bei 740.2 mm Bar.) bei  $261.8^{\circ}$  (corr.), bei 27 mm Druck bei  $153-155^{\circ}$  destillirt und eine farblose, etwas dickliche, schwach und angenehm riechende Flüssigkeit darstellt. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure, aus welcher es in der Kälte schon Jod abscheidet, auf  $100^{\circ}$  erhitzt, geht dieses Glycerin in secundäres Butyljodür über, mit Jod und Phosphor schwach erwärmt liefert es Crotonyljodür,  $C_4H_7J$ , welches bei  $131-133^{\circ}$  siedet und mit Quecksilber eine sehr leicht zersetzliche Verbindung eingeht, endlich nach der Methode von Tollens mit Oxalsäure auf  $255^{\circ}$  erhitzt, scheint es Crotonylalkohol zu liefern.

Pinner.

**Reduction des Crotonchlorals (Butylchlorals) von Ad. Lieben und S. Zeisel** (*Monatsh. f. Chemie* 1, 840). Das Butylchloral lässt sich nach derselben Methode reduciren wie der Crotonaldehyd und liefert auch als Hauptprodukte dieselben drei Verbindungen: Butylaldehyd, Butylalkohol und Crotonylalkohol.

Pinner.

**Ueber die Darstellung des Crotonaldehyds von Newburg** (*Compt. rend.* 92, 196). Verfasser giebt eine genaue Beschreibung der Methode von Wurtz, aus Aldehyd Crotonaldehyd darzustellen, durch welche eine Ausbeute von 10—12 pCt. erzielt werden soll. 2 Theile Salzsäure (Concentration ist nicht angegeben) 1 Theil Wasser und 1 Theil Paraldehyd werden 4—5 Tage bei ca.  $25^{\circ}$  zusammen stehen gelassen, von Zeit zu Zeit eine Probe mit Soda neutralisirt und wenn das sich abscheidende Harz eine dicke ölige, nicht krystallinische Masse bildet, die Gesamtmasse mit Sodalösung neutralisirt, filtrirt, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdampft, der Rückstand bei 20 mm Druck destillirt und die von  $85-120^{\circ}$  übergehende

Fraktion (Aldol) unter gewöhnlichem Druck auf 150° erhitzt, wobei das Aldol in Wasser und Crotonaldehyd zerfällt. Pinner.

Untersuchungen über die ungesättigten Säuren v. Rud. Fittig, Vierter Theil, (*Ann. Chem.* 206, 1—68). In Fortsetzung der ausgedehnten Untersuchungen über die ungesättigten Säuren, welche Fittig in Gemeinschaft mit einer Anzahl seiner Schüler ausführt, werden jetzt folgende Resultate mitgeteilt.

Weitere Beiträge zur Kenntniss der Citra- und Mesaconsäure (S. 1—24) von Paul Krusemark. Als Ausgangsmaterial wurden die Bromadditionsprodukte der beiden Säuren gewählt. Die Additionsprodukte wurden aus 4 Theilen Säure, 5 Theilen Brom und 4—5 Theilen Wasser hergestellt. Bei der Citraconsäure erfolgte die Vereinigung rasch und bei gewöhnlicher Temperatur, bei der Mesaconsäure musste das Gemisch in geschlossenen Röhren auf 60—70° erwärmt werden. Die Citradibrombrenzweinsäure schmilzt, anscheinend ohne Zersetzung, bei 150°, die Mesadibrombrenzweinsäure schmilzt, je nachdem man die Temperatur des Bades langsam oder schnell steigen lässt, unter Zersetzung und Gasentwicklung bei 193—194° oder bei höherer Temperatur bis 204°. Beim Erwärmen der Citradibrombrenzweinsäure mit 2 Molekülen Natriumcarbonat (90 g Säure in 1 L Wasser gelöst, dazu 66 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) beginnt, nachdem die erste Kohlensäureentwicklung beendet ist, bei 60° energisch sich Kohlensäure zu entwickeln was erst, wenn die Flüssigkeit ins Sieden kommt, aufhört. Als Zersetzungsprodukte treten auf Propionaldehyd (Siedep. 48—49°), Brommethacrylsäure und Bromwasserstoffsäure, so dass zwei Arten von Zersetzungen nebeneinander verlaufen: 1) C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>BrO<sub>2</sub> + HBr + CO<sub>2</sub> und 2) C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O = C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O + 2HBr + 2CO<sub>2</sub>. Zur Gewinnung der entstandenen Verbindungen wurde die alkalische Flüssigkeit abdestillirt und der Rückstand mit Salzsäure angesäuert. Dabei erstarrt die Flüssigkeit durch Abscheidung der Brommethacrylsäure zu einem Brei. Der Schmelzpunkt der Säure wurde zu 63—64° gefunden, das Kalksalz ist (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BrO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ca + 3H<sub>2</sub>O zusammengesetzt und ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Die Citradibrombrenzweinsäure wird auch beim Kochen ihrer wässrigen Lösung (1 Theil Säure:5 Theilen Wasser) leicht zersetzt und liefert dabei genau dieselben Produkte.

Die Mesadibrombrenzweinsäure zeigte bei der Zersetzung in alkalischer Lösung (2 Moleküle Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) genau dieselben Erscheinungen wie die isomere Säure. Als Zersetzungsprodukte traten hierbei auf Propionaldehyd, Brommethacrylsäure und Isobrommethacrylsäure. Die beiden gebromten Methacrylsäuren konnten durch ihre Kalksalze leicht getrennt werden, da das Salz der Isosäure sich als viel leichter löslich erwies. (100 Theile Wasser von

11° lösen brommethacrylsäures Calcium 5.37 Theile, isobrommethacrylsäures Salz bei 11° 44.97 Theile.) Das isobrommethacrylsäure Calcium enthält  $2\text{H}_2\text{O}$ , die freie Säure krystallisirt aus Wasser, worin sie viel leichter löslich ist als die isomere Säure, in grossen glänzenden Blättern, schmilzt bei 65—66° und bildet leicht übersättigte Lösungen. Beide Säuren,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{BrO}_2$ , liefern bei der Reduktion mit Natriumamalgam Isobuttersäure, nur wird die zweite Säure weit langsamer und nur beim Erwärmen reducirt. Das Auftreten des Propionaldehyds bei der Zersetzung der gebromten Brenzweinsäuren ist nicht Folge einer secundären Reaktion, da weder die Brom- noch die Isobrommethacrylsäure unter den gegebenen Bedingungen sich weiter zersetzen. Kocht man die Mesadibrombrenzweinsäure mit Wasser, so entsteht neben wenig Kohlensäure Propionaldehyd und eine Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_3\text{BrO}_3$ , welche sich als identisch mit dem von Kekulé zuerst dargestellten Bromcitraconsäureanhydrid erwies. Dasselbe schmilzt bei 99—100° und ist auch identisch mit dem durch Einwirkung von Brom auf Brenzweinsäure entstehenden Produkt, dessen Schmelzpunkt von Bourgoin = 104—105° angegeben worden ist. Das durch Erwärmen mit Baryumcarbonat aus dem Anhydrid entstehende Baryumsalz,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{BrO}_4\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt in feinen Nadeln. Durch Kochen des Anhydrids mit Natriumcarbonat wird keine Zersetzung in Brommethacrylsäure bewirkt, es entsteht lediglich bromcitraconsäures Salz, das in das Calciumsalz umgesetzt wurde. Das Calciumsalz,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{BrO}_4\text{Ca} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , bildet harte farblose Krystalle. Aus den gewonnenen Resultaten wird der Schluss gezogen, dass Citradibrombrenzweinsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , und Mesadibrombrenzweinsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CBr}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , constituirt sei, es kann daher aus beiden Säuren Brommethacrylsäure,

$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{CHBr} \end{array}$ , entstehen, aus der zweiten jedoch auch Isobrommethacrylsäure,

$\text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{Br} \end{array} = \text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array}$ . Die Bildung

von Propionaldehyd wird in der Weise erklärt, dass sich zunächst durch Bromwasserstoff- und Kohlensäureabspaltung die Atomcomplexe  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}$  und  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}$  bilden, die im Momente des Freiwerdens die Elemente des Wassers aufnehmen und möglicher Weise (nach Erlenmeyer's Annahme) durch gleichzeitige Umlagerung in die gesättigte Verbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$  übergehen. Pinner.

B. Ueber Atrolactinsäure, Phenylmilchsäure und Atroglycerinsäure (S. 24—34) v. Herm. Kast. Ein vergleichendes Studium der Atrolactinsäure und der Phenylmilchsäure hat ergeben, dass die beiden Säuren isomer, nicht identisch sind. Die Darstellung der Atrolactinsäure,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , geschieht in der Weise, dass man gepulverte Atropasäure mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoff-

säure 24 Stunden stehen lässt und die entstandene Krystallmasse mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumcarbonat kurze Zeit kocht. Die mit Salzsäure in Freiheit gesetzte Säure wird mit Aether ausgeschüttelt und nach Verjagung des Aethers aus Wasser umkrystallisirt. Sie bildet leicht übersättigte Lösungen und krystallisirt in grossen rhombischen Tafeln ( $a : b : c = 0.7253 : 1 : 0.5708$ , beobachtete Formen:  $P, \infty \bar{P}_2, \infty \check{P} \infty$ , zuweilen  $\infty P$  und  $\infty \bar{P} \infty$ , tafelförmig ausgebildet nach  $\infty \check{P} \infty$ , Ebene der optischen Axen  $\infty \bar{P} \infty$  Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach  $0 P$ , deutlich nach  $\infty \check{P} \infty$ ). Die Phenylmilchsäure,  $C_9H_{10}O_3$ , krystallisirt wasserfrei in farblosen, glänzenden Nadeln, ihr Baryumsalz,  $(C_9H_9O_3)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$ , ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und wird erst bei  $155-160^\circ$  unter einiger Zersetzung wasserfrei, ihr Zinksalz,  $(C_9H_9O_3)_2Zn + 1\frac{1}{2}H_2O$ , ist ein sehr schwer in Wasser lösliches Krystallpulver. Beim Kochen der Phenylmilchsäure mit Barytwasser entsteht zimmtsaurer Baryt, die Atrolactinsäure erleidet unter denselben Bedingungen keine Veränderung. Den drei isomeren Säuren,  $C_9H_{10}O_3$ , wird die Constitution zugeschrieben:  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  Phenylmilchsäure,  $C_6H_5 \cdot CH \begin{smallmatrix} \text{---} CH_2OH \\ \text{---} CO_2H \end{smallmatrix}$  Tropasäure und  $C_6H_5 \cdot C(OH) \begin{smallmatrix} \text{---} CH_2 \\ \text{---} CO_2H \end{smallmatrix}$  Atrolactinsäure. — Durch bei  $0^\circ$  gesättigte Bromwasserstoffsäure wird die Atrolactinsäure leicht bei gewöhnlicher Temperatur in Bromhydratropasäure zurückverwandelt. In analoger Weise Jodhydratropasäure darzustellen gelingt nicht. Es wird Jod frei und schwarze, nicht erstarrende Oeltropfen scheiden sich ab. — Die Dibromhydratropasäure, das Bromadditionsprodukt der Tropasäure, wird beim Kochen mit Natronlauge und mit Natriumcarbonat in zweierlei Weise zersetzt. Bei Anwendung nicht überschüssigen Alkalis (3 Moleküle auf 1 Molekül Säure) entsteht hauptsächlich Acetophenon und Kohlensäure, dagegen bei Anwendung überschüssigen Alkalis hauptsächlich Atroglycerinsäure,  $C_9H_{10}O_4$ . Zu ihrer Darstellung wird am besten die Säure mit etwas mehr als der doppelten Menge Natriumcarbonat und 10 Theilen Wasser 24 Stunden lang stehen gelassen, durch Destillation im Dampfstrom die geringe Menge gebildeten Acetophenons verjagt, der Rückstand mit Salzsäure angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und die nach Verjagung des Aethers zurückbleibende Säure aus Wasser umkrystallisirt. Sie scheidet sich in kleinen Warzen aus, ist ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich und schmilzt bei  $146^\circ$ . Das Kalksalz,  $(C_9H_9O_4)_2Ca$ , bildet harte, rosettenartige Krystalldrusen, das Baryumsalz,  $(C_9H_9O_4)_2Ba$ , glänzende Blättchen. Die isomere Phenylglycerinsäure lässt sich auf analogem Wege aus der Dibromhydro-



zimmtsäure nicht gewinnen, sowohl durch überschüssiges, wie durch nicht überschüssiges Alkali entsteht Brometylol.

C. Ueber die Isatropasäure (S. 34—68) v. Rud. Fittig. Die Umwandlung der Atropasäure in Isatropasäure (vergl. *Ann.* 195, 148) kann sowohl durch Erhitzen der ersteren für sich, als auch mit Wasser ausgeführt werden. Jedoch ist nach letzterer Methode ein 24stündiges Erhitzen erforderlich, um 10 g vollständig umzuwandeln, und die Flüssigkeit stösst in Folge der ausgeschiedenen Isatropasäure sehr stark. Beim Erhitzen der Atropasäure für sich entsteht je nach der Höhe der angewendeten Temperatur ein mehr oder minder tief gefärbtes Produkt. In jedem Falle jedoch entstehen zwei Isomere,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isatropasäure (die  $\alpha$ -Säure stets in weit grösserer Menge), die durch Umkrystallisiren aus mit seinem halben Volum Wasser verdünntem Eisessig von einander getrennt werden können. Um die  $\alpha$ -Säure zu gewinnen, erhitzt man langsam die Atropasäure in verschlossenen Kochflaschen auf  $140^{\circ}$ , dann allmählich auf  $160^{\circ}$ , lässt nach 24—36 Stunden erkalten, erwärmt die Masse mit wenig Eisessig oder Alkohol gelinde und giesst nach dem Erkalten die stark gefärbte Flüssigkeit ab. Die rückständige, fast farblose Krystallmasse wird umkrystallisirt, wobei die  $\beta$ -Säure in der Mutterlauge bleibt. Die  $\alpha$ -Isatropasäure,  $C_{18}H_{16}O_4$ , scheidet sich in Krusten oder Warzen ab, schmilzt bei  $237\text{—}237.5^{\circ}$  und ist sehr schwer in Wasser, leichter in Weingeist und Eisessig löslich. Das Kalksalz,  $C_{18}H_{14}O_4Ca + 2H_2O$ , scheidet sich auf Zusatz von Chlorcalcium zum Ammoniumsalz der Säure allmählich als undeutlich krystallinischer Niederschlag aus und ist in Wasser kaum löslich, das Baryumsalz,  $C_{18}H_{14}O_4Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$ , aus der Säure und Baryumcarbonat erhalten, scheidet sich beim Verdampfen der Lösung in Krusten aus und ist dann auch in kochendem Wasser sehr schwer löslich. Der Aethyläther,  $C_{18}H_{14}O_4 \cdot (C_2H_5)_2$ , durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt, bleibt als zäher Syrup nach dem Verdunsten des Alkohols zurück, wird durch Waschen mit Soda fest und krystallisirt aus absolutem Alkohol in kleinen, weissen, bei  $180\text{—}181^{\circ}$  schmelzenden Krystallen. Die  $\beta$ -Isatropasäure krystallisirt entweder gemischt mit der  $\alpha$ -Säure und ist dann von derselben nicht zu trennen, oder in wasserhellen, zwischen den Krusten der  $\alpha$ -Säure eingelagerten Krystallen, die mechanisch getrennt werden müssen. Sie krystallisirt entweder in dicken, glänzenden, vierseitigen Tafeln, oder mit 1 Molekül Essigsäure in harten Drusen von glänzenden, anscheinend octaëdrischen Krystallen, die allmählich verwittern. Aus Wasser krystallisirt sie in kleinen, glänzenden, quadratischen Krystallen. Sie schmilzt bei  $206^{\circ}$ , färbt sich bei längerem Erhitzen auf  $220\text{—}225^{\circ}$  braun, wird schliesslich fest und geht dabei in die  $\alpha$ -Säure über. Ihr Kalksalz,  $C_{18}H_{14}O_4Ca + 3H_2O$ , scheidet sich langsam in kurzen,

dicken, glänzenden, sternförmig gruppirten Prismen aus, ihr Baryumsalz scheidet sich beim Kochen des mit Chlorbaryum versetzten Ammoniumsalzes als schwerer, aus kleinen, glänzenden Prismen bestehender Niederschlag aus. Der Aethyläther konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Bei der Oxydation liefern  $\alpha$ - und  $\beta$ -Säure in gleicher Weise Kohlensäure, Anthrachinon und Orthobenzoylbenzoesäure,  $C_{14}H_{10}O_3 + H_2O$ . Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass in die noch warme eisessigsäure Lösung von 1 Theil Isatropasäure 4 Theile Chromsäure allmählich eingetragen, der Eisessig zum grössten Theil abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt, eine kleine Menge sich abscheidender, grüner, klebriger Masse getrennt und das Filtrat mit Aether ausgezogen wurde. Die grüne Masse wurde mit Soda ausgekocht und aus dem Rückstand durch Salzsäure das Chromoxyd entfernt. Es blieb Anthrachinon zurück. Die ätherische Lösung wurde verdampft, das zurückbleibende Oel in das Kalksalz verwandelt, dieses bis zur Bildung einer Haut verdunstet, dann mit dem doppelten Volum absolutem Weingeist versetzt, nach 12 Stunden filtrirt und das Filtrat nach Entfernung des Weingeistes mit Salzsäure zersetzt. Es scheidet sich die Benzoylbenzoesäure als allmählich erstarrender Syrup aus. Sie wird bei  $100^{\circ}$  wasserfrei und schmilzt dann bei  $127-128^{\circ}$ . — Erhitzt man die  $\alpha$ -Isatropasäure über ihren Schmelzpunkt, so tritt ziemlich stürmische Gasentwicklung ein und es destillirt eine dicke Flüssigkeit über, welche aus einem Kohlenwasserstoff, Atronol, einer einbasischen Säure, Atronsäure, aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isatropasäure und einer nicht isolirten Säure besteht. Das Destillat wird mit Sodalösung erwärmt, nach dem Erkalten das Atronol in Aether aufgenommen, die alkalische Flüssigkeit etwas verdampft, mit Salzsäure angesäuert, der dicke, weisse Niederschlag, der schnell zu einer harten, aber klebrigen Masse zusammenballt, durch Zerreiben mit Wasser gewaschen, mit 30—40 Theilen Wasser übergossen und unter vorsichtigem Zusatz von Ammoniak gelöst. Aus der schwach ammoniakalischen Lösung wird durch Chlorcalcium das in kaltem Wasser fast unlösliche atronsäure Calcium gefällt. Das Filtrat wird 5 Minuten gekocht und dadurch  $\beta$ -isatropasaurer Kalk gefällt, während das Salz der  $\alpha$ -Säure durch die Gegenwart eines anderen Kalksalzes in Lösung gehalten wird. Die  $\alpha$ -Säure kann durch Salzsäure gefällt und aus Eisessig umkrystallisirt werden. — Die Atronsäure,  $C_{17}H_{14}O_3$ , fällt bei der Zersetzung ihres Kalksalzes als weisses, amorphes Pulver und krystallisirt aus Weingeist oder Eisessig in wasserhellen, durchsichtigen, dicken Prismen, die bei  $164^{\circ}$  schmelzen. Das Kalksalz,  $(C_{17}H_{13}O_3)_2Ca + 6H_2O$ , krystallisirt aus kochendem Wasser, worin es schwer löslich ist, in glänzenden Nadeln, das Baryumsalz,  $(C_{17}H_{13}O_3)_2Ba + 4H_2O$ , ist in heissem Wasser leichter löslich. Die Entstehung der Atronsäure

nimmt Fittig nach der Gleichung  $C_{18}H_{16}O_4 = C_{17}H_{14}O_2 + H_2O + CO$  an. — Das Atronol,  $C_{16}H_{14}$ , ist ein farbloses Oel von schwachem, angenehmem Geruch, siedet bei  $325-326^\circ$  und wird bei  $-18^\circ$  zähe, aber nicht krystallinisch. Mit Salpetersäure giebt es eine ölige Nitroverbindung. Mit 2—3 Theilen Schwefelsäure auf höchstens  $50^\circ$  erwärmt geht es in eine Sulfosäure,  $C_{16}H_{13}SO_3H$ , über, die, durch das sehr schwer lösliche Baryumsalz gereinigt, farblose, bei  $130-131^\circ$  schmelzende, sehr leicht lösliche Nadeln bildet. Das Baryumsalz,  $(C_{16}H_{13}SO_3)_2Ba$ , ist in kaltem Wasser äusserst wenig löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in silberglänzenden Blättchen. Das Kalksalz,  $(C_{16}H_{13}SO_3)_2Ca + 2H_2O$ , ist leichter löslich. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert das Atronol Orthobenzoylbenzoësäure. — Durch Schwefelsäure wird die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isatropasäure in gleicher Weise zersetzt, und zwar verläuft die Reaktion anders unter  $50^\circ$  als in höherer Temperatur. Erwärmt man die Säure mit 8—10 Theilen Schwefelsäure auf  $40-45^\circ$ , bis die Gasentwicklung (CO) aufgehört hat, giesst in Wasser, filtrirt, wenn nöthig, und dampft auf dem Wasserbade ein, so scheidet sich eine Säure  $C_{17}H_{14}O_2$ , Isatronsäure, in Krusten ab. Durch Lösen in Soda, Fällern mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt, bildet sie perlmutterglänzende, bei  $156-157^\circ$  schmelzende Blättchen und ist fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Weingeist, Aether und Essigsäure. Bei der Reaktion entsteht wahrscheinlich nicht direkt die Isatronsäure, sondern ihre Sulfosäure, die beim Abdampfen mit Wasser sich zerlegt. Das Calciumsalz,  $(C_{17}H_{13}O_2)_2Ca$ , ist auch in kochendem Wasser sehr wenig löslich, das Baryumsalz,  $(C_{17}H_{13}O_2)_2Ba + 6H_2O$ , ist ein amorpher Niederschlag, der aus kochendem Wasser in kleinen, dicken Prismen krystallisirt. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich die Isatronsäure in Kohlensäure und einen, wie es scheint, mit Atronol identischen Kohlenwasserstoff. — Lässt man bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Isatropasäure nach dem Aufhören der Gasentwicklung bei  $40-45^\circ$  die Temperatur langsam auf  $90^\circ$  steigen, so entwickelt sich von Neuem Gas. Giesst man nach Beendigung der zweiten Gasentwicklung die Masse in Wasser, so scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, der in verdünnter Soda gelöst und sofort, da die Lösung sich bald zersetzt, in Salzsäure hineinfltrirt wird. Diese Verbindung, Atronylensulfosäure,  $C_{16}H_{11}SO_3H$ , krystallisirt aus 50 procentiger Essigsäure in grossen, wasserhellen, stark glänzenden Prismen, ist fast unlöslich auch in kochendem Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, backt bei  $230^\circ$  zusammen, schmilzt unter Zersetzung bei ca.  $258^\circ$  und wird durch Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure auf  $150^\circ$  nicht zersetzt. In Soda und Barytwasser löst sie sich leicht auf, und im Dunkeln hält

sich die Lösung unzersetzt, aber am Licht trübt sie sich sehr schnell und scheidet einen weissen, amorphen Niederschlag ab, der aus kochendem Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirt, die Zusammensetzung  $C_{16}H_{10}SO_2$ , Atroninsulfon, besitzt und bei  $193^{\circ}$  schmilzt. Schliesslich bespricht Fittig die aus den erwähnten Zersetzungen ableitbaren, möglichen Constitutionsformeln der Isatropasäure und ihrer Zersetzungsprodukte.

Pinner.

Ueber die  $\beta$ -Dipropyl- und  $\beta$ -Diäthyläthylenmilchsäure und über die Oxydation des Allyldimethylcarbinols und Diallylcarbinols mit übermangansaurem Kalium von A. Schirokoff (*Journ. pr. Chemie, N. F.* 23, 196). M. u. A. Saytzeff haben das Allyldimethylcarbinol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure zu Oxyvaleriansäure oder  $\beta$ -Oxyisopropylessigsäure oxydirt (*Ann.* 185, 151). Eine bessere Ausbeute, statt 25 pCt. 38—42 pCt., hat der Verfasser mit fünfprocentiger Kaliumpermanganatlösung erzielt. Als Nebenprodukte treten Aceton, Ameisensäure und Oxalsäure auf. Mit demselben Oxydationsmittel wurde Allyldipropylcarbinol in  $\beta$ -Dipropyläthylenmilchsäure,  $C_9H_{18}O_3$ , übergeführt, eine dicke, syrupartige Flüssigkeit. Gleichzeitig entstehen Butyron, Kohlensäure und Oxalsäure. Allyldiäthylcarbinol liefert bei der Oxydation ausser Diäthylketon, Kohlensäure und Oxalsäure die  $\beta$ -Diäthyläthylenmilchsäure,  $C_7H_{14}O_3$ . Sie krystallisirt beim Verdunsten einer ätherischen Lösung in feinen, büschelförmig gruppirten Nadeln, die bei  $38$ — $39^{\circ}$  schmelzen. Die Untersuchung des Oxydationsproduktes, des Diallylcarbinols, ist auch jetzt noch nicht abgeschlossen. Vergl. diese Berichte XII, 2374.

Schotten.

Isobutyryl- und Butyrylameisensäure von E. Moritz (*Chem. soc.* 1881, I, 13). Die beiden neuen Homologen der Brenztraubensäure sind auf dieselbe Weise dargestellt worden, wie die von Claisen und Moritz (*diese Berichte* XIII, 2121) beschriebene Propionylameisensäure. Wird das durch Erwärmen von Cyansilber und Isobutyrylchlorid gewonnene, bei  $117$ — $120^{\circ}$  siedende Isobutyrylcyanid oder das gleichzeitig in noch grösserer Menge entstehende Diisobutyryldicyanid, Siedepunkt  $226$ — $228^{\circ}$ , mit Salzsäure erwärmt, das Reaktionsprodukt mit Aether extrahirt und der Destillation in vacuo unterworfen, so geht unter einem Druck von 45 mm bei  $68^{\circ}$  Isobuttersäure über, dann von  $85$ — $95^{\circ}$  eine Säure, die rectificirt unter dem angegebenen Druck constant bei  $92$ — $93^{\circ}$  siedet, sich aber trotzdem bei der Analyse als ein Gemisch von Isobuttersäure und der Ketonsäure erweist. Behandelt man das Isobutyrylcyanid mit kalter Salzsäure, so bildet sich das Amid der Isobutyrylameisensäure, Schmelzpunkt  $125$  bis  $126^{\circ}$ . Bei der gleichen Behandlung des Dicyanids und nachherigem Eingiessen in kaltes Wasser entstehen zwei krystallisirte, stickstoffhaltige Körper, die aber nicht näher untersucht werden konnten. Der

eine, Schmelzpunkt  $188^{\circ}$ , löst sich in Natriumcarbonat, der andere, Schmelzpunkt  $208^{\circ}$ , in Aetznatron. Das normale Butyrylcyanid siedet bei  $133\text{--}137^{\circ}$ , das Dibutyryldicyanid bei  $232\text{--}235^{\circ}$ . Die daraus gewonnene Butyrylameisensäure siedet bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung bei  $180\text{--}185^{\circ}$ ; sie besitzt einen charakteristischen Geruch; nach kurzer Zeit zersetzt sie sich unter Bildung von Buttersäure. Das Amid schmilzt bei  $105\text{--}106^{\circ}$ . Schotten.

Ueber die Bildung von Carboxytartronsäure aus Brenzcatechin und die Constitutionsformel des Benzols v. L. Barth (*Monatsh. f. Chem.* 1, 869). In diesen Berichten (XII, 514) hat Hr. Gruber mitgeteilt, dass durch anhaltende Einwirkung von salpetriger Säure auf Protocatechusäure eine Säure  $C_4H_4O_7$ , Carboxytartronsäure, entstehe, die er durch ihr schwer lösliches saures Natriumsalz  $C_4H_2Na_2O_7 + 3H_2O$  isoliren konnte und die in freiem Zustande äusserst leicht in Kohlensäure und Tartronsäure zerfällt. Hr. Barth hat jetzt nach derselben Methode aus Brenzcatechin (durch dreistündiges Einleiten von salpetriger Säure in die ätherische und durch Eis gekühlte Lösung des Brenzcatechins (8 g), Schütteln des Aethers mit Eiswasser und Versetzen der filtrirten Lösung mit Soda) dieselbe Carboxytartronsäure gewonnen. Die Ausbeute betrug 40 bis 56 pCt. des verwendeten Brenzcatechins an Natronsalz. Durch tagelanges Trocknen bei  $80\text{--}90^{\circ}$  gelingt es, aus dem Salz von den drei Molekülen Wasser zwei Moleküle zu entfernen, das dritte geht erst unter Zersetzung und Umwandlung des Salzes in tartronsaures Salz fort. Es ist auch Hrn. Barth gelungen, das Baryumsalz der Säure darzustellen, indem er das in eiskaltem Wasser suspendirte Natronsalz vorsichtig mit verdünnter Salzsäure bis zur völligen Lösung versetzte und Barytwasser hinzufügte. Es entstand ein weisser voluminöser Niederschlag, der, über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung  $(C_4HO_7)_2Ba_3 + 3H_2O$  zeigte. Das Barytsalz wird bei  $215\text{--}220^{\circ}$  wasserfrei. Das saure Natronsalz löst sich bei Zimmer-temperatur allmählich in Natronlauge auf, erleidet aber hierbei schon Zersetzung.

Da in der durch Abbau des Benzolkerns entstandenen Carboxytartronsäure mit 1 C die drei anderen C verbunden sind, so hält es Barth für sehr wahrscheinlich, dass im Benzol selbst mit jedem Kohlenstoffatom drei andere Kohlenstoffatome verbunden sind, dass demnach keine alternirend einfachen und doppelten Bindungen im Benzol vorhanden sind und dass vorläufig die von Ladenburg vertheidigte Prismenformel als die mit den Thatsachen am meisten in Einklang stehende zu betrachten sei. Zu demselben Resultat ist bekanntlich J. Thomsen durch die Bestimmung der Verbrennungswärme des Benzols gekommen (*diese Berichte* XIII, 1808). Schliesslich wird bemerkt, dass bei der Behandlung von Phenol und Pyrogallol mit sal-

petriger Säure unter denselben Bedingungen wie beim Breuzcatechin keine Carboxytartronsäure beobachtet werden konnte. Pinner.

Ueber graphische Formeln der Kohlenwasserstoffe mit condensirten Benzolkernen von Rudolf Wegscheider (*Monatsh. f. Chem.* 1, 908—918). In der keinen Auszug gestattenden, rein speculativen Abhandlung versucht Verfasser die Constitution einer grossen Reihe von Kohlenwasserstoffen (Naphtalin, Anthracen, Phenanthren u. s. w.) auf der Basis der Prismenformel des Benzols graphisch wiederzugeben. Pinner.

Ueber die Synthese der aromatischen Aldehyde mittelst Chromylchlorid von E. Paterno und S. Scichilone (*Gazz. chim.* XI, 53—55). A. Etard hatte durch Einwirkung von Chromylchlorid auf Cymol in Schwefelkohlenstofflösung einen bei 80° schmelzenden Körper erhalten, welchen er als Hydrat des Cuminaldehyds betrachtete. (*Compt. rend.* 87, 989). Nachdem die Verfasser sich vielfach vergeblich bemüht hatten, diesen für ihre Untersuchungen über die Cymole interessanten Körper darzustellen, hat jetzt Etard mitgetheilt, dass er durch Oxydation von Cymol mit Chromylchlorid den gewöhnlichen Cuminaldehyd und zwar aus 150 g Cymol, 140 g des Aldehyds erhalten habe (*diese Berichte* XIII, 929). Hieraus schliesst er, dass Chromylchlorid im Stande ist, die mit dem Benzolrest verbundene Methylgruppe zu COH zu oxydiren und dass dadurch eine bequeme Darstellungsweise der aromatischen Aldehyde gefunden sei. Bei mehrfach modificirter Wiederholung finden nun die Verfasser, dass sich durch die Einwirkung des Chromylchlorids auf das Cymol kein Cuminaldehyd bildet; dass die sich dabei, und zwar in viel geringerer Menge als Etard angiebt, bildende, sich mit Natriumhydrosulfit verbindende Flüssigkeit vor Ueberführung in diese Verbindung nicht bei 223°, sondern von 180—230° siedet, dass sie nur theilweise eine Verbindung mit Natriumhydrosulfit eingeht und aus dieser abgeschieden bei 208—211° siedet. An der Luft oxydirt sich diese Flüssigkeit nicht, wird aber durch Salpetersäure in Toluylsäure verwandelt. Sie ist daher kein Cuminaldehyd, sondern, falls sie die von Etard angegebene Zusammensetzung besitzt, wohl ein Keton. Eine Verantwortlichkeit wollen die Verfasser in Bezug auf ihre Zusammensetzung aber nicht übernehmen, da sie keine Elementaranalyse davon gemacht haben. Mylius.

Ueber die zwei Modificationen der Amidocuminsäure und die Acetylamidocuminsäure von M. Fileti (*Gazz. chim.* XI, 12—20). Paterno und Fileti hatten (*diese Berichte* VII, 81) durch Reduktion der Nitrocuminsäure zwei Amidosäuren, von den Schmelzpunkten 104° und 129° erhalten. Diese Angabe wurde als Irrthum dargestellt durch Lippmann und Lange (*diese Berichte* XIII, 1661, 1876), welche annehmen, dass die bei 104° schmelzende Säure nur durch ein Oel

verunreinigt ist, nach dessen Entfernung sie bei 129° schmilzt. Inzwischen hatte Fileti gefunden, dass sein ursprünglich bei 104° schmelzendes Präparat, indem die Krystalle matt und undurchsichtig geworden waren, sich in die Säure von 129° Schmelzpunkt verwandelt hatte. Das hier anfangs vorliegende Räthsel hat nun in folgender Weise seine Lösung gefunden. Beide Säuren sind Modificationen desselben chemischen Körpers und können in einander durch Krystallisation übergeführt werden, nur gelingt es nicht immer, die Modification von 104° Schmelzpunkt als die minder stabile zu erzeugen. Um letztere erhalten zu können, muss man eine kleine Menge reine Amidocuminsäure, etwa 0.4 g, in 20 g Wasser, welches am Rückflusskühler kochend erhalten wird, vollständig lösen und in der Ruhe erkalten lassen. Dadurch wird die Lösung milchig trübe, indem die Säure sich in Oelform ausscheidet. Wartet man bis zum folgenden Tag, so findet man entweder nur Krystalle vom Schmelzpunkt 129° oder mit diesen sehr zarte, biegsame, lange, durchsichtige, um einen Punkt gruppirte Tafeln von Schmelzpunkt 104°, oder endlich nur die letzteren und einige Oeltröpfchen. Wenn die zarten Blättchen sich gebildet haben, dann muss man sie, ohne sie zu drücken, mit einem Glasstab zum Absaugen auf Filtrirpapier legen, da sie sich durch Druck unter Trübwerden leicht in die bei 129° schmelzende Form umwandeln. Sollten einmal am zweiten Tage sich keine Krystalle gebildet haben, so kann man durch Zufügen eines noch klaren Krystalles von 104° Schmelzpunkt bewirken, dass die sich nun ausscheidenden Krystalle derselben Modification angehören. — Noch besser gelingt die Darstellung, wenn man 0.5 g Säure mit 10 g Wasser im zugeschmolzenen Rohr eine Stunde lang auf 110° erhitzt und nach dem Erkalten 24 Stunden unberührt lässt. Sicher aber erhält man diese Form der Säure nicht, vielmehr muss man den Versuch oftmals wiederholen ehe er einmal gelingt. — Die bei 104° schmelzende Säure ist sehr unbeständig. Sie geht nach kurzer Zeit freiwillig unter Aenderung der Krystallform in die bei 129° schmelzende über. Diese Umwandlung vollzieht sich sehr rasch durch Druck mit einem harten Körper und theilt sich schnell fortschreitend dem ganzen Krystalle mit, wenn sie einmal an einem Punkte begonnen hat, so dass man sie leicht unter dem Mikroskop beobachten kann. — Bezüglich der Nitrocuminsäure wird noch mitgetheilt, dass dieselbe sich durch Lösen von 100 g Cuminsäure in 400 g rauchender Salpetersäure dargestellt, auf Zusatz von Wasser im Verlauf von 12 Stunden in grossen, gelben, sehr zarten Krystallen ausscheidet, welche in hohem Grade phosphoresciren, wenn sie gedrückt oder gerieben werden. Ihr Pulver und die aus Benzol krystallisirte Säure besitzt diese Eigenschaft nicht. Bei Gelegenheit der anfänglich vergeblichen Versuche, die Amidocuminsäure von 104° Schmelzpunkt zu erhalten, ist auch die Acetylamini-

documinsäure dargestellt worden. Dieselbe ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich, ausser in Alkohol, welcher bei 20.5° ungefähr 0.9 pCt. derselben löst. Sie bildet bei 248—250° schmelzende feine Nadeln.

Mylius.

**Notiz über Mononitropyrogallol** von L. Barth (*Monatshefte f. Chem.* 1, 882). Leitet man in eine mit Eis gekühlte Lösung von 20—30 g Pyrogallol in 250—350 ccm Aether salpetrige Säure, bis vorgeschlagenes Barytwasser deutliche Trübung zu zeigen beginnt, schüttelt dann die dunkelbraun gewordene Lösung mit eiskaltem Wasser, lässt die abgehobene ätherische Lösung verdunsten, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser, bis dasselbe gelb gefärbt abläuft, so bleibt Nitropyrogallol ungelöst, welches aus heissem Wasser in langen, dünnen, bräunlichgelben, rhombischen Nadeln krystallisirt, die Zusammensetzung  $C_6H_5(NO_2)O_3 + H_2O$  besitzt, sein Krystallwasser schon an der Luft allmählich verliert und schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser mit gelber Farbe sich löst. Die wässrige Lösung wird auf Zusatz von Alkalien tief gelbroth, auf Zusatz von Kalkwasser tief dunkelroth, durch Eisenchlorid bräunlich grün, durch darauf folgenden Zusatz von Soda röthlich gefärbt. Das Nitropyrogallol wird durch Zinn und Salzsäure zu Amidopyrogallol reducirt, dessen Chlorhydrat,  $C_6H_5(NH_2)O_3 \cdot HCl$ , jedoch nach Beseitigung des Zinns nur durch Fällen mit Salzsäuregas in reinem Zustande erhalten werden kann. Die wässrige Lösung des Salzes, welche beim Abdampfen sich zersetzt, giebt mit Kalilauge oder Natronlauge eine intensiv blaue, mit Ammoniak eine blaue, beim Schütteln tief dunkelroth werdende Färbung, wodurch die geringsten Mengen der Amido-Verbindung nachgewiesen werden können.

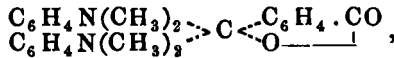
Pinner.

**Ueber Condensationsprodukte aromatischer Basen** von Otto Fischer (*Ann. Chem.* 206, 83—159). Aus der ausführlichen Untersuchung über Condensationsprodukte aromatischer Basen, von welcher Verfasser bereits eine Anzahl seiner Resultate der Gesellschaft (vergl. *diese Berichte* IX, 1753; X, 952, 958, 959, 1623; XI, 950; XII, 1684, 1693; XIII, 665) mitgetheilt hat, ist nachzutragen: das durch Erhitzen von Benzoësäure mit Dimethylanilin und Phosphorsäureanhydrid auf 180—200° dargestellte Benzoyldimethylanilin (*diese Berichte* IX, 958) wurde mit Natriumamalgam reducirt, aber ein nicht krystallisirendes und bei der Destillation, wie es scheint, sich zersetzendes Produkt (das Destillat wurde nach einiger Zeit grün, später blau) erhalten. Nach derselben Methode wurde Benzoyldimethylorthotoluidin,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_7H_6N(CH_3)_2$ , als zwischen 350—360° destillirende und in Lignoïn lösliche, farblose, glänzende, zu Büscheln vereinigte, spiessige, bei 67° schmelzende Krystalle gewonnen. — Dimethylanilinphthalin. Das (in *diesen Berichten* IX, 1753) beschriebene grüne Produkt ist ein Gemenge zweier Körper, von denen

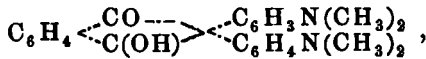


der eine farblos, der andere ein grüner Farbstoff ist (vergl. *diese Berichte* XII, 1691). Der farblose Körper ist Dimethylanilinphtalein, der gleich zusammengesetzte grüne Körper besitzt ganz andere Constitution. Um das farblose Phtalein zu erhalten, ist es trotz der geringen Ausbeute besser, vom Phthalsäureanhydrid und nicht vom Phthalylchlorid auszugehen. 1 Theil (30—40 g) Phthalsäureanhydrid und 2 Theile Dimethylanilin werden nach und nach mit 2 Theilen trockenem Chlorzink, welches frei von dem im käuflichen Salz häufig vorkommenden Zinkcarbonat sein muss, versetzt und einige Stunden unter Umrühren auf 100°, schliesslich 4 Stunden auf 120—125° erhitzt. Die erkaltete Masse wird in heisser verdünnter Salzsäure gelöst, mit überschüssiger concentrirter Natronlauge gefällt, durch Wasserdampf das unverbundene Dimethylanilin abgetrieben und das Phtalein aus Benzol oder Weingeist mit Hilfe von Thierkohle umkrystallisirt. Es bildet dicke farblose, glänzende Prismen, ist leicht löslich in Benzol, etwas schwerer in Aether, sehr schwer in Ligroin, ziemlich schwer in Weingeist und Holzgeist, schmilzt bei 190—191° und destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Sein Chlorhydrat färbt sich bei 160° grün. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rothvioletter Farbe, bei 150° wird die Lösung braunroth bis schmutzigbraun und durch Wasser wird alsdann ein dunkelgrüner, flockiger Niederschlag erzeugt. Seine Salze sind meist leicht löslich. Das Dichlorhydrat,  $C_{24}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl$ , entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base als farbloser, sehr hygroskopischer Niederschlag, der bei 100° unter Abgabe von Salzsäure in das ziemlich schwer lösliche Monochlorhydrat,  $C_{24}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl$ , übergeht. Das Pikrat,  $C_{24}H_{24}N_2O_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ , bildet gelbe, sehr schwer in Wasser lösliche Nadelchen, das Platinsalz,  $(C_{24}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl)_3PtCl_4$ , aus dem Monochlorhydrat dargestellt und das saure Salz,  $C_{24}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ , sind Niederschläge. Das Jodmethylat,  $C_{24}H_{24}N_2O_2 \cdot 2CH_3J$ , durch Erhitzen des Phtaleins mit Jodmethyl auf 100—110° dargestellt, bildet farblose Nadelgruppen, die sehr leicht in warmem, schwerer in kaltem Wasser, leicht in Weingeist und Holzgeist sich lösen und beim Erhitzen auf 185° schmelzen und sich zersetzen. Das Hexanitrophthalein des Dimethylanilins, dessen Darstellung aus unreinem Material schon (*diese Ber.* X, 954) angegeben, zersetzt sich bei 230°. Das reine Phthalin (s. das. 952) krystallisirt aus Weingeist in glänzenden Blättchen, ist leicht in Aether und Benzol, ziemlich schwer in Weingeist löslich, schmilzt bei ca. 200°, zersetzt sich in höherer Temperatur und ist sowohl in verdünnten Alkalien wie in Säuren löslich. Mit Baryhydrat vermischt und vorsichtig erhitzt geht es in Tetramethyldiamidotriphenylmethan über. — Bei der Darstellung des Phtaleins aus Phthalylchlorid entsteht dasselbe Tetramethyldiamidotriphenylmethan als Nebenprodukt, welches nach

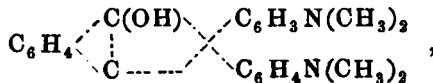
dem Phtalein aus Ligroin (vgl. *diese Berichte* XII, 1692) auskristallisiert und Phtalgrün,  $C_{24}H_{24}N_2O_2$ . Es lässt sich als Monochlorhydrat von dem beigemengten Phtaleinsalz trennen, indem man das Salzgemenge in Alkohol löst und zur Lösung nicht zu viel Wasser zusetzt, wodurch das Salz der Farbbase niederfällt. Das Chlorhydrat ist ziemlich schwer in Wasser löslich, bildet mit Chlorzink ein in messinggelben Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, welches in Wasser mit lebhaft grüner Farbe sich löst und Seide prachtvoll grün färbt. Die Leukobase,  $C_{24}H_{24}N_2O$ , lässt sich leicht gewinnen, indem man das Rohprodukt der Einwirkung von Phtalylchlorid auf Dimethylanilin in salzsaurer Lösung mit Zinkstaub kocht, das Filtrat mit überschüssiger Natronlauge versetzt, mit Benzol ausschüttelt, die Benzollösung eindampft und mit überschüssigem Aether versetzt. Es scheidet sich die Leukobase aus. Sie bildet harte kleine Prismen, schmilzt bei  $235-236^\circ$ , ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, leichter in heissem Benzol, Toluol und Chloroform. Durch Oxydationsmittel geht sie in Phtalgrün wieder über. — Den besprochenen Verbindungen werden folgende Constitutionsformeln gegeben:



Dimethylanilinphtalein;  $C_6H_4N(CH_3)_2 \rightarrow CH \cdot C_6H_4CO_2H$ , Dimethylanilinphtalin, welches unter Kohlensäureabspaltung in Tetramethyldiamidodiphenylmethan übergeht;



phtalgrüntetramethylirtes Diamidophenylloxanthranol;



Leukophtalgrün = Tetramethyldiamidophenylanthranol.

Als Condensationsprodukte von Alkoholen mit tertiären aromatischen Basen (vergl. *diese Berichte* XI, 951) wird kurz erwähnt das zwischen  $330-340^\circ$  siedende Condensationsprodukt aus Benzylalkohol und Dimethylanilin, welches wahrscheinlich identisch ist mit dem von Michler und Gradmann (*diese Berichte* X, 2078) dargestellten Dimethylamidodiphenylmethan. Das Condensationsprodukt aus Benzhydrol, das Dimethylamidotriphenylmethan, ist eingehender beschrieben. Sein Platinsalz,  $(C_{21}H_{21}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ , ist schwer in Wasser löslich, sein Jodmethylat bildet farblose, bei  $184-185^\circ$  schmelzende, glänzende Blättchen. Die Condensationsprodukte aus Methylal (*diese Berichte* XII, 1689), aus Chloral (das.), aus Bittermandelöl (X, 1624; XI, 950; XII, 1685), aus Cuminal (XII, 1688; XIII, 786) und Dimethylanilin, aus Bittermandelöl und

Dimethyltoluidinen (XIII, 807), aus Furfurol und Dimethylanilin (XI, 951) sind bereits mitgetheilt. Ueber das aus den beiden letzten Agentien entstehende Produkt,  $C_{21}H_{24}N_2O$ , ist nachzutragen, dass das Platinsalz,  $(C_{21}H_{24}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$ , ein hellgelber, an der Luft roth werdender Niederschlag ist, dass das Pikrat,  $C_{21}H_{24}N_2O \cdot 2C_6H_8N_3O_7$ , in grünlich gelben Nadelchen sich abscheidet, und dass die Base sich direct mit Brom verbindet.

Pinner.

Ueber Resorcinfarbstoffe von P. Weselsky und R. Benedikt (*Monatsh. f. Chem.* I, 886—899). Um Anschluss über die Constitution der Phenolfarbstoffe zu erlangen, haben Verfasser eine Reihe von Untersuchungen begonnen, deren Anfangsglied sie jetzt geben. Das von Weselsky früher dargestellte sogenannte Diazo-resorcin (vergl. diese Berichte VII, 439), dem sie statt der dort angenommenen Zusammensetzung,  $C_{18}H_{12}N_2O_6$ , die Formel  $C_{18}H_{10}N_2O_6$  zu geben geneigt sind, haben sie auch durch Einwirkung reiner Untersalpetersäure auf in absolutem Aether gelöstes Resorcin gewonnen und sie stellen daher die Bildungsgleichung  $3C_6H_6O_2 + N_2O_4 = C_{18}H_{10}N_2O_6 + 4H_2O$  auf. Als Nebenprodukte entstehen bei der Darstellung des Diazo-resorcins in jedem Falle Nitroresorcine, die sie nach dem Abfiltriren vom ausgeschiedenen Diazo-resorcin durch Schütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Kalilauge, Ansäuern der getrennten alkalischen Lösung mit Schwefelsäure, wodurch eine amorphe Verbindung abgeschieden wird, Wiederausschütteln der filtrirten Lösung mit Aether und Destillation nach dem Verjagen des Aethers mit schwach gespannten Wasserdämpfen gewonnen haben. Hierbei bleibt das bereits bekannte Nitroresorcin in der Retorte zurück und krystallisirt beim Erkalten grossentheils aus, während mit den Wasserdämpfen ein neues Nitroresorcin übergeht. Durch Erhitzen des Diazo-resorcins mit Salzsäuregas fast gesättigtem Weingeist auf  $100^0$  wurde ein Diäthyläther des Diazo-resorcins,  $C_{22}H_{18}N_2O_6$ , gewonnen. Der mit vielem Aether verdünnte Röhreninhalt wird mit schwacher Kalilauge geschüttelt, der Aether abgehoben und der nach dem Verjagen des Aethers bleibende Rückstand aus absolutem Weingeist umkrystallisirt. Der Diäthyläther bildet feine verfilzte, rothbraune Nadeln, schmilzt bei  $202^0$ , ist unzersetzt sublimirbar, ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Farbe gelb und durch Kalilauge wird in der Lösung ein brauner flockiger Niederschlag erzeugt. Von diesem Diäthyläther völlig verschiedene Verbindungen werden erzeugt, wenn man salpetrige Säure (mit Salpetersäuregas gesättigte Salpetersäure, Weselsky's Reagens) auf den Mono- oder Diäthyläther des Resorcins einwirken lässt. 8 g des Monoäthyläthers werden in 500 g trockenem Aether gelöst und zu der mit Eis gekühlten Lösung 3 ccm des Reagens unter Um-

schütteln zugetropft. Innerhalb 24 Stunden scheidet sich eine dunkle Krystallmasse ab, die als ätherunlöslicher Farbstoff bezeichnet wird, während im Aether ein ätherlöslicher Farbstoff bleibt, der nach dem Schütteln der Lösung mit verdünnter Kalilauge, um saure Produkte zu entfernen, beim Verdampfen des Aethers zurückbleibt. Der Monomethyläther des Resorcins zeigt genau dieselben Erscheinungen, während beim Diäthyläther der ätherunlösliche Farbstoff sich nicht bildet. Der ätherunlösliche Farbstoff aus Monäthyläther,  $C_{24}H_{20}N_2O_6$ , ist auch unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in mikroskopischen, feinen bordeauxrothen Nadeln, schmilzt bei ca.  $230^\circ$ , sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen und löst sich in Schwefelsäure mit intensiver Purpurfarbe, die beim Verdünnen in Orange übergeht. Der ätherlösliche Farbstoff,  $C_{14}H_{11}NO_3$ , ist ziemlich leicht in Weingeist löslich, krystallisirt in orangerrothen Nadeln, schmilzt bei  $228^\circ$ , sublimirt unzersetzt und löst sich in Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. Als Nebenprodukt entstehen auch aus den Resorcinäthern ein mit Wasserdämpfen flüchtiger und ein nicht flüchtiger Nitroresorcinmonäthyläther. (Durch die salpetrige Säure wird ja, wie Aronheim [*diese Berichte* XII, 30], gezeigt hat, von dem Resorcinäthyläther eine Aethylgruppe abgespalten). — Das oben erwähnte flüchtige Nitroresorcin,  $C_6H_5(NO_2)O_2$ , mittelst Aether dem Destillat entzogen, bildet orangerothe, intensiv dem Orthonitrophenol ähnlich riechende Prismen, schmilzt bei  $85^\circ$ , ist destillirbar und liefert mit Brom ein bei  $117^\circ$  schmelzendes Dibromnitroresorcin,  $C_6HBr_2(NO_2)(OH)_2$ . Der nicht flüchtige Nitroresorcinmonäthyläther,  $C_6H_4(NO_2)O_2C_2H_5$ , krystallisirt in Nadeln oder Blättern, schmilzt bei  $131^\circ$  und entsteht auch durch Oxydation des von Aronheim beschriebenen Nitrosoresorcinäthyläthers mittelst salpetriger Säure. Mit Brom liefert er ein bei  $69^\circ$  schmelzendes Dibromderivat. Der flüchtige Nitroresorcinäthyläther bildet weiche schwefelgelbe, intensiv riechende, bei  $79^\circ$  schmelzende, schwer in Wasser, leicht in Weingeist und Aether lösliche Nadeln. Er entsteht auch durch Aetherificirung des nicht flüchtigen Nitroresorcins. Mit Brom giebt er ein bei  $114^\circ$  schmelzendes, in gelben Nadeln krystallisirendes Monobromderivat,  $C_6H_5Br(NO_2)O_2$ . Die beiden entsprechenden, nitrirten Resorcinmethyläther schmelzen bei  $144^\circ$  und bei  $95^\circ$  und gleichen sonst vollkommen den Aethyläthern. Die Verfasser schreiben dem nicht flüchtigen Nitroresorcin

die Constitution  $C_6H_3\overset{6}{N}O_2 \cdot \overset{1}{O}H \cdot \overset{3}{O}H$ , dem flüchtigen Nitroresorcin

$C_6H_3\overset{2}{N}O_2 \cdot \overset{1}{O}H \cdot \overset{3}{O}H$  zu, den nitrirten Aethern

$C_6H_3\overset{4}{N}O_2 \cdot \overset{1}{O}H \cdot \overset{3}{O}C_2H_5$  (nicht flüchtig) und  $C_6H_3\overset{6}{N}O_2 \cdot \overset{1}{O}H \cdot \overset{3}{O}C_2H_5$  (flüchtig).

Pinner.

Ueber eine neue Classe von Phenolfarbstoffen von Raphael Meldola (*Chem. soc.* 1881, I, 37). Die neuen Farbstoffe, welche der Verfasser bereits in einer vorläufigen Notiz (*diese Berichte* XII, 2065) angekündigt hat, entstehen durch die Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenole, die keine Methylgruppe enthalten. Der Sauerstoff der Nitrosogruppe tritt mit zwei Wasserstoffatomen aus dem Kern des Phenols als Wasser aus. Nitrosodimethylanilin wird dargestellt, indem z. B. 50 Gewichtstheile Dimethylanilin mit ebensoviel Salzsäure und 200 Theile Alkohol unter Abkühlen gemischt und mit einer Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt werden. Nachdem das Gemisch eine halbe Stunde gestanden, wird die zur Bildung des salpetersauren Salzes nöthige Menge Salpetersäure, mit Alkohol verdünnt und gut abgekühlt, zugesetzt. Das sich bald ausscheidende Nitrat wird mit Alkohol und Aether ausgewaschen und die freie Base daraus mittelst Natriumhydrat abgeschieden. Löst man nun ein Aeq.  $\beta$ -Naphthol in dem gleichen Gewicht heissen Eisessigs und trägt nach und nach 1 Aeq. Nitrosodimethylanilinchlorhydrat ein, so nimmt das Gemenge bald eine schöne blaue Farbe und Bronzeglanz an. Nach beendeter Reaktion wäscht man die Schmelze mit Wasser, löst sie in heissem Alkohol und setzt Salzsäure zu. Beim Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat der neuen Base in starken Nadeln vom Aussehen des Kaliumpermanganats aus. Die wässrige Lösung ist intensiv violett; durch einen Ueberschuss von starker Schwefelsäure wird sie tiefblau. Das Sulfat und Nitrat bilden kleine bronze-grüne Nadeln; die freie Base ist ein dunkles, nicht krystallinisches Pulver, das sich in Benzol mit rother Farbe löst. Durch Reduktionsmittel wird eine Leukobase gebildet, die sich aber wegen ihrer Unbeständigkeit nicht isoliren lässt. Das Acetat der Farbbase färbt Seide dunkelviolet, Wolle tief indigoblau. — Die Untersuchung der entsprechenden Farben aus Phenol, Resorcin und  $\alpha$ -Naphthol ist noch nicht abgeschlossen.

Schotten.

Nitroso- $\beta$ -Naphtholsulfosäure von Raphael Meldola (*Chem. soc.* 1881, I, 40). Die Säure, deren Darstellung und Eigenschaften bereits (*diese Berichte* XIII, 1994) angegeben sind, liefert mit Phenolen, Mono- und Diaminen Farbstoffe, welche sich von den oben beschriebenen im Wesentlichen durch den Mehrgehalt der Sulfogruppe unterscheiden, dieselben an Werth aber nicht übertreffen. Wird das fein gepulverte Baryum- oder Calciumsalz der Nitrososäure zu einer Lösung von Resorcin in Eisessig gefügt und nach Zusatz von wenig Schwefelsäure erwärmt, so entsteht eine tiefblaue Farbe, die bei grosser Verdünnung in Roth übergeht. Diphenylamin giebt eine ähnliche Farbe, die bei der Verdünnung bleibt, aber durch Zusatz von Alkali in Roth übergeht. Benzyl- $\alpha$ -Naphthylamin liefert ein schönes Roth. Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure geht die Nitrososäure in die, in

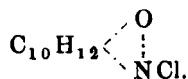
langen weissen Nadeln krystallisirende Amido- $\beta$ -naphtholsulfosäure über. Die letztere lässt sich durch verdünnte Salpetersäure zu Phtalsäure oxydiren. Daraus schliesst der Verfasser, dass Nitroso-, Sulfo- u. Hydroxylgruppe in demselben Benzolkern sitzen. Mischt man eine Lösung des Ammoniumsalzes der Nitrososäure mit Ammoniumsulfid, so scheiden sich weisse Krystalle aus, die noch untersucht werden sollen. Weiter macht der Verfasser eine Mittheilung über jodirte Derivate des  $\beta$ -Naphthols, die er erhalten hat, indem er Jod in Gegenwart von Bleiacetat auf in Eisessig gelöstes  $\beta$ -Naphthol einwirken liess.

Schotten.

Ueber die Bildung von Dihydroanthranol und Anthracen aus Anthrachinon von H. v. Perger (*Journ. pr. Chem.* N. F. 23, 137). Von C. Liebermann und dessen Mitarbeitern ist das Anthrachinon mittels Zinkstaub und Kalilauge zu Oxanthranol,  $C_{14}H_{10}O_2$ , mittels Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu Anthranol,  $C_{14}H_{10}O$ , und Bihydroanthracen,  $C_{14}H_{12}$ , reducirt worden. (Vergl. *diese Berichte* III, 336; IX, 1201; XIII, 1596.) Verfasser hat durch fünfständiges Erwärmen von 50 g Anthrachinon mit 100 g Zinkstaub, 300 ccm Ammoniakflüssigkeit und 200 ccm Wasser und nachheriges Extrahiren der abfiltrirten und getrockneten Masse mit Petroleumäther einen in seideglänzenden Nadeln krystallisirenden, bei  $76^\circ$  schmelzenden Körper gewonnen. Derselbe ist Dihydroanthranol,  $CH_2 \cdot (C_6H_4)_2 CH \cdot OH$ , ein secundärer Alkohol, der schon an der Luft, leicht aber durch Kochen mit Wasser oder Alkohol in Anthracen und Wasser zerfällt. Mit ganz concentrirter Aetzkalkilösung erhitzt, liefert er in geringer Menge Anthranol, durch Brom wird er in das von Liebermann und Gräbe (*Ann. Suppl.* 7, 275) zuerst dargestellte Bibromanthracen übergeführt. Die Ausbeute an Dihydroanthranol beträgt 50—75 pCt. und erlaubt so, auf einfache Art reines Anthracen in grösserer Menge darzustellen.

Schotten.

Ueber Thymochinonchlorimid und seine Umsetzungen von M. Andresen (*Journ. pr. Chem.* N. F. 23, 167). Verfasser kommt durch das Studium der Umsetzungen jenes Chlorimids zu demselben Resultat, wie R. Hirsch (*diese Berichte* XIII, 1901) bezüglich des Chinonchlorimids, nämlich dass es ein Derivat des Chlorstickstoffs ist:



Herr Prof. Schmitt in Dresden, in dessen Laboratorium die Arbeit ausgeführt wurde, constatirt in einer „Bemerkung zu vorstehender Abhandlung“, dass dieselbe bereits im Juni 1880 abgeschlossen war, die Resultate also unabhängig von denen von Herrn Hirsch gefunden wurden. — Zur Darstellung des Thymochinonchlorimids wurde Thymol nach den Angaben von Schiff (*diese Berichte* VIII, 1500) in Nitroso-

und Amidothymol übergeführt. In die salzsaure Lösung des letzteren wurde nicht zu verdünnte Chlorkalklösung getropfelt, bis das Chlorimid sich als gelbes Oel am Boden abgeschieden hatte. Dasselbe erstarrt nicht selbst bei  $-21^{\circ}$ ; es verflüchtigt sich schon bei Zimmertemperatur; mit Wasserdämpfen lässt es sich unzersetzt destilliren, nicht aber für sich, indem es sich schon bei  $160-170^{\circ}$  unter Explosion zersetzt. Durch längere Berührung mit rauchender Salzsäure wird es zum Theil in das in Aether unlösliche salzsaure Monochloramidothymol, zum Theil in die in Aether löslichen Mono- und Dichlorthymochinone übergeführt. Das Dichlorthymochinon krystallisirt aus Alkohol oder Aether in rhombischen Tafeln, es schmilzt bei  $99^{\circ}$  und hat grosse Aehnlichkeit mit Carstanjen's (*Journ. pr. Chem.* [2] 3, 50) Dibromthymochinon. In den Mutterlaugen ist das Monochlorthymochinon enthalten, welches aber nicht frei von dem Dichlorprodukt erhalten werden kann. Die gechlorten Thymochinone entstehen durch das bei der Bildung von Monochloramidothymol frei werdende Chlor. Das aus der Lösung seines salzsauren Salzes durch die berechnete Menge Natriumcarbonat ausgeschiedene Monochloramidothymol erscheint, aus heissem Wasser umkrystallisirt, in Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt  $100.5^{\circ}$ ; es verändert sich leicht an der Luft. Durch Einleiten von salpetriger Säure in die kalte alkoholische Lösung und Ausfällen mit Aether wird die in langen, farblosen Nadeln krystallisirende Diazoverbindung erhalten. — Bei der Einwirkung von concentrirter Bromwasserstoffsäure auf Thymochinonchlorimid werden die entsprechenden Bromprodukte erhalten. — Behandelt man Monochloramidothymol mit Chlorkalklösung, so bildet sich Monochlorthymochinonchlorimid, welches, wie das nicht im Kern gechlorte Chlorimid, durch Salzsäure in Monochloramidothymol und die gechlorten Thymochinone übergeführt wird. Es ist dies ein weiterer Beweis dafür, dass das mit dem Chlorkalk eintretende Chloratom an den Stickstoff tritt. Mit Alkohol oder Eisessig im geschlossenen Rohr auf etwa  $140^{\circ}$  erhitzt, geht das Thymochinonchlorimid in Thymochinon über; durch schweflige Säure wird es in Thymohydrochinon, durch Natriumbisulfid in Amidothymolsulfosäure, durch Zinn und Salzsäure in Thymohydrochinon und Paraamidothymol verwandelt. — Brom als unterbromigsaures Natron zu Amidothymol gebracht, bewirkt nicht die Bildung von Bromimid, sondern bildet Thymochinon und dem entsprechend aus Paraamidophenol gewöhnliches Chinon.

Schotten.

**Ueber Mesitylendisulfosäure** von L. Barth und J. Herzig (*Monatsh. f. Chemie* I, 807). Die Darstellung dieser Säure gelingt, wenn 1 Theil Mesitylen in 10 Theilen rauchender Schwefelsäure gelöst, 2—3 Tage auf  $30-40^{\circ}$  erwärmt und der Lösung in Intervallen von ca. 10 Stunden 3—4 Theile Phosphorsäureanhydrid hinzu-

gefügt werden. Nach Verdünnung mit Wasser sättigt man mit Bleicarbonat, dampft das Filtrat zur Trockne, entzieht dem Rückstand etwa beigemengtes monosulfosaures Blei mit Alkohol, zersetzt das in Alkohol unlösliche disulfosaure Blei mit Schwefelwasserstoff, führt die Säure in das Kaliumsalz über, krystallisirt dieses aus Alkohol um, zersetzt es mit wenig überschüssiger Schwefelsäure, zieht die zur Syrupconsistenz eingedampfte Masse mit Alkohol aus, verdampft die alkoholische Lösung und führt die zurückbleibende unreine Säure wieder in das Bleisalz über, aus welchem dann durch Schwefelwasserstoff die reine Säure gewonnen werden kann. Die Mesitylendisulfosäure krystallisirt in Nadeln, die an der Luft sich etwas röthen und sehr leicht zerfliesslich sind. Das Kaliumsalz,  $C_9H_{10}(SO_3K)_2 + 2H_2O$ , krystallisirt aus Alkohol in sehr schönen Nadeln, das Natriumsalz,  $C_9H_{10}(SO_3Na)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ , bildet weisse, nicht glänzende Nadeln, das Baryumsalz,  $C_9H_{10}(SO_3)_2Ba + 3H_2O$ , kleine zugespitzte Nadeln, die sich schon bei  $115^\circ$  bräunen, das Kupfersalz gesteht nach dem Eindampfen seiner Lösung zu einem aus grünen Nadeln bestehenden Krystallbrei und verwittert sehr leicht. Beim Schmelzen mit Kaliumhydrat liefert das mesitylendisulfosaure Kalium die von Fittig aus der Monosulfosäure dargestellte Oxymesitylensäure, bei deren Baryumsalz der Wassergehalt zu  $6H_2O$  (nicht  $5H_2O$ ) gefunden wurde. Durch Schmelzen mit Natriumhydrat wird die Säure völlig verkohlt, durch Destillation mit Cyankalium hauptsächlich in Mesitylen zurückverwandelt, während nur eine sehr geringe Menge eines stickstoffhaltigen festen Körpers entsteht. Das Kaliumsalz der Säure liefert bei der trocknen Destillation fast quantitativ Mesitylen, durch Brom wird es in Dibrommesitylen übergeführt.

Pinner.

Ueber Derivate der Cinchoninsäure und des Chinolins von H. Weidel und A. Cobenzl (*Monatsh. f. Chemie* I, 844). Die Verfasser haben nach der Methode von Barth und Senhofer mit Erfolg die Darstellung einer Sulfocinchoninsäure versucht. 10 g Cinchoninsäure wurden mit 20 g Phosphorsäureanhydrid und 20 g Schwefelsäure in geschlossener Röhre auf  $170-180^\circ$  erhitzt und die zähe Masse nach dem Erkalten in ca. 150 ccm Wasser eingetragen. Hierbei schied sich die Sulfocinchoninsäure, als auch in heissem Wasser schwer löslich, krystallinisch ab. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser mit Hilfe von Thierkohle gereinigt, bildet die Säure durchsichtige, gut ausgebildete, stark glänzende Krystalle, ist fast unlöslich in kaltem Wasser und kann nur durch längeres Kochen damit in Lösung gebracht werden, ist unlöslich in Weingeist, Aether, Benzol u. s. w., verträgt ziemlich hohe Temperatur ohne sich zu zersetzen, schmilzt nicht und sublimirt nicht und besitzt einen anhaltenden, intensiv bitteren Geschmack. Ihre Lösung giebt mit Blei-



zucker einen weissen, mit Kupferacetat einen grünen krystallinischen Niederschlag. Ihre Zusammensetzung ist  $C_{10}H_6NO_2 \cdot SO_3H + H_2O$ . Das Kaliumsalz bildet feine seidenglänzende Nadeln, das Ammoniumsalz,  $C_{10}H_5NSO_3(NH_4)_2 + 2H_2O$ , bildet monosymmetrische, sehr leicht in Wasser, schwer in Weingeist lösliche Tafeln, das Kalksalz,  $C_{10}H_5NSO_3Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$ , bildet kleine, schwach glänzende, zu Drusen vereinigte Nadeln, die einmal abgeschieden, sehr schwer in Wasser löslich sind, das Barytsalz,  $C_{10}H_5NSO_3Ba + 3H_2O$ , scheidet sich in weissen, glänzenden, asymmetrischen körnigen Krystallen aus. Es verliert das letzte Molekül Wasser erst bei sehr hoher Temperatur. Das Kupfersalz,  $C_{10}H_5NSO_3Cu + H_2O$ , scheidet sich in grünen mikroskopischen zu Krusten vereinigten Krystallen ab, das Bleisalz,  $C_{10}H_5NSO_3Pb + H_2O$ , in langen feinen Nadeln. Alle diese Salze sind aus dem Ammoniumsalz dargestellt worden. Beim Schmelzen mit Kaliumhydrat liefert diese Sulfosäure  $\alpha$ -Oxycinchoninsäure. Man trägt 4 Theile der Säure in eine Lösung von 20 Theilen Kaliumhydrat in 75 Theilen Wasser, dampft rasch ein und erhitzt die schliesslich chromgelb gewordene Masse so lange, bis eine Probe sich in Wasser leicht löst und auf Zusatz von Schwefelsäure schweflige Säure entwickelt. Alsdann kühlt man rasch ab, löst die Schmelze in 150 Theilen Wasser und setzt die zur Sättigung des Kalis berechnete mit dem sechsfachen Gewicht Wasser verdünnte Menge Schwefelsäure zu. Es scheidet sich die Oxycinchoninsäure,  $C_{10}H_7NO_3$ , aus, die durch das basische Barytsalz gereinigt wird. Zu dem Ende wird die einmal umkrystallisirte Säure mit Hilfe von Baryumcarbonat in heissem Wasser gelöst und die stark verdünnte und erkaltete Lösung mit Barytwasser versetzt. Das niedergeschlagene Barytsalz wird dann durch Schwefelsäure in der Hitze zersetzt. Die Oxycinchoninsäure bildet ein lichtgelbes Krystallpulver, ist sehr schwer in heissem Wasser, etwas leichter in heissem Weingeist, Amylalkohol und Eisessig löslich, schmilzt bei  $254-256^\circ$ , sublimirt zum Theil schon vorher und verbindet sich sowohl mit Basen wie mit Säuren. Sie enthält 1 Molekül Krystallwasser. Das neutrale Barytsalz,  $(C_{10}H_6NO_3)_2Ba$ , aus der Säure und Baryumcarbonat dargestellt, bildet undeutliche, in Wasser leicht lösliche Krystalle, das basische Barytsalz,  $C_{10}H_5NO_3Ba + H_2O$ , fällt in seidenglänzenden, fast unlöslichen Nadelchen nieder. Auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung der Säure scheidet sich das saure Silbersalz,  $C_{10}H_6NO_3Ag + C_{10}H_7NO_3 + H_2O$ , als lichtgelber, bald krystallinisch werdender Niederschlag aus, während aus dem Barytsalz mit Silbernitrat das neutrale Salz,  $C_{10}H_6NO_3Ag$ , in gelblich weissen Nadeln erhalten wird. Das Chlorhydrat,  $C_{10}H_7NO_3 \cdot HCl + H_2O$ , bildet stark glänzende, orangegelbe monosymmetrische Tafeln, die beim Erhitzen Salzsäure verlieren, das Platindoppelsalz,  $(C_{10}H_7NO_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$

+ 2H<sub>2</sub>O, krystallisirt in asbestähnlichen Nadeln und wird durch Wasser, selbst durch Salzsäure schon zersetzt. Bei der trocknen Destillation zerfällt die Oxycinchoninsäure in Kohlensäure und  $\alpha$ -Oxycincholin, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO,  $\alpha$ -Chinophenol. Dasselbe, durch wiederholte Destillation gereinigt, ist ein schwach safranähnlich riechender, in langen glasglänzenden Nadeln krystallisirender Körper, schmeckt bitter, hinterher brennend, schmilzt bei 69—70°, sublimirt in glänzenden Nadeln, siedet bei 257—260°, ist schwer in Wasser löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig, löst sich leicht in Alkohol und giebt mit Silbernitrat einen weissen flockigen Niederschlag, der beim Erwärmen der Flüssigkeit sich auflöst. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung. Charakteristisch ist seine Eisenreaktion. Mit Eisenchlorid giebt es intensiv grüne Färbung, die durch Natriumcarbonat in braungelb übergeht, mit Eisenvitriol giebt es eine röthliche Färbung, allmählich scheidet sich aber ein schwarzer Niederschlag ab. Es verbindet sich mit Säuren und mit Metallen. Das Chlorhydrat, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO · HCl, bildet glänzende, verfilzte, sehr leicht lösliche Nadeln, das Platinsalz, (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO · HCl)<sub>2</sub> PtCl<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O, scheidet sich in hellgelben, seidenglänzenden, kaum in kaltem, leicht in heissem Wasser löslichen Nadeln aus. Bei der Oxydation der  $\alpha$ -Oxycinchoninsäure mit Kaliumpermanganat entsteht die bekannte Carbo cinchomeronsäure, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>6</sub>. Beim Erhitzen der Monosulfocinchoninsäure mit Schwefelsäureanhydrid auf 240° entsteht eine Disulfosäure, die noch nicht näher untersucht ist.

Pinner.

Zur **Stellungsfrage in der Pyridin- und Chinolinreihe** von Zd. H. Skrap (Monatsh. f. Chemie 1880, 800). In der rein theoretischen und im Auszug kaum wiederzugebenden Abhandlung werden aus der mehr oder minder leichten Zersetzbarkeit der Pyridincarbonsäure und aus den Schmelzpunkten der Säuren folgende Constitutionsformeln als wahrscheinlich angenommen: N = 1.

Picolin 1.2    Nicotinsäure 1.3     $\gamma$ -Pyridincarbonsäure 1.4

$\alpha$ -Picolin             $\beta$ -Picolin

—

—

Lepidin (aus Cinchonin)

—

—

Cinchoninsäure.

Chinolinsäure 1. 2. 3, Lutidinsäure 1. 2. 4?, Cinchomeronsäure 1. 3. 4, Isocinchomeronsäure 1. 3. 5 oder 1. 3. 6, Pyridintricarbonsäure (aus Chinabasen) 1. 2. 3. 4.

Pinner.

**Ueber das Cholesten** von W. E. Walitzky (Compt. rend. 92, 195). Erhitzt man Cholesterin mit Natrium lange Zeit auf 150—155°, bis der während der Reaktion auftretende Schaum sich gelegt hat und eine Probe nach dem Erkalten keine Spur von Krystallisation mehr zeigt, so entsteht Cholesten, welchem die Zusammensetzung C<sub>26</sub>H<sub>42</sub> beigelegt wird. Man löst die Masse in Aether, schüttelt die Lösung wiederholt mit Wasser, fällt darauf durch Zusatz von Alkohol die

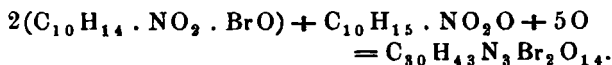
Verbindung aus der ätherischen Lösung, wäscht sie mit heissem Wasser und heissem Alkohol, löst sie wieder in Aether und schlägt sie mit Alkohol nieder. Das Cholesten ist ein weisses, schwach gelbliches Pulver, unlöslich in Alkohol, vollkommen löslich in Aether und scheint identisch zu sein mit dem durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Cholesterin von Zwenger erhaltenen Cholesterilen und mit dem durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure ( $D = 1.5$ ) auf Cholesterin vom Verfasser erhaltenen Cholesten. Alle drei zeigen dieselben Löslichkeitsverhältnisse, erweichen bei  $68^{\circ}$ , verwaudeln sich bei  $100^{\circ}$  in ein dickes, wenig bewegliches Harz und geben mit überschüssigem Brom dieselbe Bromverbindung  $C_{26}H_{34}Br_8$ . Auch die durch Erhitzen des Cholesterins mit Natronkalk auf  $250^{\circ}$  entstehende Verbindung scheint mit Cholesten identisch zu sein.

Pinner.

Zur Constitution des Arbutins von Hugo Schiff (*Ann. Chem.* 206, 159). Durch eine Reihe von Analysen aus durch methodische Fraktionirung vorbereitetem Material wird nachgewiesen, dass das Arbutin, bei dessen Spaltung Hlasiwetz und Habermann neben Hydrochinon Methylhydrochinon erhalten haben und dem sie deshalb die Zusammensetzung  $C_{25}H_{34}O_{14}$  zuschrieben, gewöhnlich ein Gemenge von Arbutin,  $C_{12}H_{16}O_7$ , und von Methylarbutin,  $C_{13}H_{18}O_7$ , ist. Die an Methylhydrochinon reicheren Gemenge schmelzen zwischen  $142-162^{\circ}$ , die fast nur Arbutin enthaltenden bei  $165^{\circ}$ , die letzteren erstarren beim Erkalten glasartig, werden bei erneutem Erhitzen bei  $120-125^{\circ}$  plötzlich krystallinisch und schmelzen dann erst wieder bei  $187^{\circ}$ .

Pinner.

Ueber die Einwirkung des Broms und des Chlors auf den Nitrocamphor von R. Schiff (*Gazz. chim.* XI, 21-27). In diesen Berichten XIII, 1402 hatte der Verfasser die Ansicht ausgesprochen, dass im Bromnitrocamphor das Brom an Sauerstoff gebunden sei. Zur Bestätigung der Richtigkeit dieser Anschauung wäre es willkommen gewesen, den Wasserstoff des im Nitrocamphor angenommenen Hydroxyls direkt durch Brom zu ersetzen, um so den Bromnitrocamphor wieder zu erhalten. Zu diesem Zwecke liess der Verfasser auf eine kalte wässrige Lösung von 1 Mol. Nitrocamphorkalium 1 Mol. Brom einwirken. Dadurch entstand als weisser Niederschlag ein in Alkalien und Säuren unlöslicher, aus Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisirender Körper von  $94-95^{\circ}$  Schmelzpunkt und der Zusammensetzung  $C_{30}H_{43}N_3Br_2O_{14}$ . Diese Zusammensetzung entspricht einem Additionsprodukt aus 2 Molekülen Bromnitrocamphor, 1 Molekül Nitrocamphor und 5 Atomen Sauerstoff:



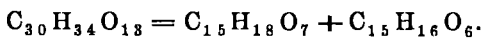
Durch alkoholische Kalilauge entsteht aus dieser Verbindung wiederum Nitrocamphor. Ihre Lösung in Toluol scheidet beim Kochen

mit Natrium unter Gasentwicklung Nitrocamphornatrium aus, während Bromnitrocamphor vom Schmelzpunkt  $104-105^{\circ}$  gelöst bleibt. Brom im Ueberschuss und rauchende Salpetersäure sind auf sie ohne Einwirkung. — In gewisser Beziehung ähnlich ist die Einwirkung des Chlors auf kalische Lösung von Nitrocamphor. Hierdurch bildet sich ein aus Alkohol krystallisirbarer farbloser Körper vom Schmelzpunkt  $110^{\circ}$  und der Zusammensetzung  $C_{30}H_{43}N_3Cl_2O_{11} = 2(C_{10}H_{14} \cdot NO_2 \cdot ClO) + C_{10}H_{15} \cdot NO_2 \cdot O + 2O$ . Diese Substanz ähnelt der durch Brom erhaltenen in so fern, als bei ihr an Stelle von  $O_2$ ,  $Cl_1$  stehen müsste, wie oben an Stelle von  $O_5$ ,  $Br_1$ , um in beiden Fällen den betreffenden Halogennitrocamphor zu bilden. Hierbei findet das merkwürdige Zusammentreffen statt, dass im ersten Falle das vermisste  $Br_1$  dasselbe Atomgewicht 80 hat, wie die statt dessen vorhandenen 5O und im zweiten Falle das nicht eingetretene dritte Cl ebenfalls nahezu das gleiche Atomgewicht besitzt wie die hinzugeetretenen 2O.

Mylius.

**Untersuchungen und Betrachtungen über die chemische Natur des Pikrotoxins** von E. Paterno und A. Ogialoro (*Gazz. chim.* XI, 36—52). Die Verfasser hatten früher (*diese Berichte* X, 83) aus mehrmals umkrystallisirtem, constant bei  $199-200^{\circ}$  schmelzendem Pikrotoxin, dessen Formel sie damals  $C_9H_{10}O_4$  schrieben, durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung das oberhalb  $310^{\circ}$  schmelzende Pikrotoxid,  $C_{15}H_{16}O_6$  (*diese Berichte* X, 1100) erhalten, sowie das bei  $246-248^{\circ}$  schmelzende Hydrat des Pikrotoxyds,  $C_{15}H_{18}O_7$ , (*diese Berichte* XII, 685). Während sie ihre Arbeiten über das Pikrotoxin fortführten, haben Barth u. Kretschy (*diese Berichte* XIII, 1243) mitgetheilt, dass das Pikrotoxin des Handels aus 32 pCt. eines Körpers,  $C_{15}H_{16}O_6$ , vom Schmelzpunkt  $201^{\circ}$ , für welchen sie den Namen Pikrotoxin beibehalten, 66 pCt. Pikrotoxin vom Schmelzpunkt  $250-251^{\circ}$  und der Zusammensetzung  $C_{25}H_{30}O_{12}$  und 2 pCt. Anamirtin,  $C_{19}H_{24}O_{10}$ , besteht. Während die Verfasser von dem letztern, dessen Existenz ihnen auch nicht sicher festgestellt zu sein scheint (hier siehe d. Original), absehen, sprechen sie die Ueberzeugung aus, dass ihr Pikrotoxydhydrat und das Pikrotoxin von Barth und Kretschy mit einander identisch sind (s. auch *diese Berichte* XIII, 1243). Indem sie ferner aus den Analysen des umkrystallisirten Pikrotoxins von Barth und Kretschy und den eigenen das Mittel nehmen, gelangen sie zu der Formel  $C_{30}H_{34}O_{13}$  für das Pikrotoxin, welches sie auch jetzt für eine einheitliche Substanz halten. Sie sind der Ansicht, dass die beiden Körper von Barth und Kretschy, von denen der eine mit ihrem Pikrotoxydhydrat identisch ist, nicht im Rohpikrotoxin vorgebildet, sondern während der Behandlung erst aus ihm entstanden sind. Hinsichtlich der Gründe, auf welche sich diese Ansicht stützt, muss das

Original nachgesehen werden, da sie zum grossen Theil aus den Analysen von Barth und Kretschy selbst genommen sind und unter Einsicht in die Originalabhandlung der letzteren studirt werden müssen. Für das Pikrotin, ihr Pikrotoxydhydrat, berechnen sie aus sechs von den Analysen von Barth und Kretschy die Formel  $C_{15}H_{16}O_6$ , dieselbe, zu welcher ihre eigenen Bestimmungen führen, während Barth und Kretschy ihre Formel  $C_{25}H_{30}O_{12}$  aus denjenigen Analysen berechneten, welche den geringsten Kohlenstoffgehalt gegeben haben. Sie glauben für dasselbe um so mehr ihre Formel aufrecht erhalten zu können, als diese auch durch die Analyse der bereits früher beschriebenen Derivate bestätigt wird. Das von Barth und Kretschy entdeckte neue „Pikrotoxin“, welches bei  $201^{\circ}$  schmilzt, steht nach den Verfassern in naher Beziehung zu ihrem Pikrotoxyd, vom Schmelzpunkt über  $310^{\circ}$ , in so fern letzteres das Polymere des Pikrotoxins von Barth und Kretschy ist. Sie schlagen für dieses den Namen Pikrotoxinin vor, um dem ursprünglichen Pikrotoxin seinen alten Namen zu erhalten. Die Einheitlichkeit des Pikrotoxins erwiesen sie noch durch folgende Versuche: Sie zogen Pikrotoxin mehrmals mit dem 80fachen Gewicht Wasser aus und schüttelten die Lösungen durch Aether aus. In letzteren müsste Pikrotin (Schmelzpunkt  $250^{\circ}$ ) übergehen, wie früher für das damit identische Pikrotoxydhydrat bereits nachgewiesen worden ist. Allein der Versuch lehrte, dass sowohl das Wasser als der Aether eine Substanz vom Schmelzpunkt  $200^{\circ}$  aufgenommen hatte, während auch das im Wasser ungelöst bleibende Rohpikrotoxin diesen Schmelzpunkt noch besass. Ferner lösten sie 100 g Pikrotoxin durch Zusatz von 50 g Kalihydrat in 1 L Wasser. Diese Lösung fällten sie durch Salzsäure in Fraktionen und schüttelten die letzte Mutterlauge mit Aether aus. Auch diesmal erhielten sie nur Produkte, welche, wie die ursprünglich angewendete Substanz, bei  $195$ – $200^{\circ}$  schmolzen. Wenn sie dagegen die alkalische Pikrotoxinlösung einige Stunden stehen liessen, so färbte sie sich gelb und liess auf Zusatz von Salzsäure Pikrotoxydhydrat vom Schmelzpunkt  $247^{\circ}$  auskrystallisiren, dem Gewicht nach etwa  $\frac{1}{3}$  des angewendeten Pikrotoxins betragend. — Aus allem vorhandenen Material schliessen nun die Verfasser, dass das Pikrotoxin, für welches sie die Formel  $C_{30}H_{34}O_{13}$  für definitiv festgestellt betrachten, leicht zerfällt, indem es Pikrotoxin von Barth und Kretschy (Pikrotoxinin) und Pikrotin von Barth und Kretschy liefert oder Pikrotoxyd und Pikrotin:



Demnach existiren jetzt folgende Verbindungen:

	Pikrotoxin $C_{30}H_{34}O_{13}$ Schmelzp. 200°.		Acetylpikrotoxin $C_{15}H_{17}O_7 \cdot C_2H_3O$ Schmelzp. 202°.
	Pikrotoxinin $C_{15}H_{16}O_6$ Schmelzp. 201°. (Pikrotoxin von Barth u. Kretschy.)		Benzoylpikrotoxin $C_{15}H_{17}O_7 \cdot C_7H_5O$ Schmelzp. 230°.
	Pikrotoxyd $n(C_{15}H_{16}O_6)$ Schmelzp. über 310°.		Pikrotoxinessigsäureanhydrid $C_{15}H_{16}O_6 : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_3O$ Schmelzp. 227°.
			Monobrompikrotoxinin $C_{15}H_{15}BrO_6$ Schmelzp. 240—250°.
			Pikrotoxininessigsäureanhydrid $C_{15}H_{16}O_6 : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_3O$ Schmelzp. 245°.
			Bibromderivat des vorhergehenden $C_{15}H_{14}Br_2O_6$ Schmelzp. 180°.

Mylius.

**Mekonsäure** von D. B. Dott (*Pharm. Journ. trans.* 1881, 576). Der Verfasser hat den Versuch gemacht, um sich zu überzeugen, ob die Mekonsäure wirklich dreibasisch ist, ein dreibasisches Silbersalz darzustellen. Dies ist ihm jedoch auf keine Weise gelungen. Der Silbergehalt der gefällten Salze war nach der Darstellungsweise sehr schwankend, von 35—56 pCt., und konnte durch Kochen mit Wasser bis auf 88 pCt. erhöht werden. Aehnlich verhält sich das Bleisalz. Er glaubt daher, dass man nicht berechtigt ist, die Mekonsäure für dreibasisch zu halten, umsomehr als sie nur zwei Aethyläther bildet. Vielmehr sei der hohe Gehalt der Silbersalze und Bleisalze an Metall auf eine Neigung der Mekonsäure zur Bildung basischer Salze zurückzuführen.

Mylius.

**Chemische Untersuchung der Stamm- und Wurzelrinde des Nerium odorum** von H. Greenish (*Pharm. Zeit. f. Russl.* 1881, 80). Vorläufig wird mitgeteilt, dass sich aus dem wasserlöslichen Theil des weingeistigen Extractes von der Wurzelrinde des Nerium odorum durch Chloroform ein Bitterstoff, Neriodorin, ausschütteln lässt, während ein zweiter Bitterstoff, Neriodorein, im Wasser gelöst bleibt. Ersteres ist ein amorphes Glycosid, welches mit Fröhde's Reagens grünblau wird. Neriodorein ist ebenfalls ein nicht krystallisirbares stickstofffreies Glycosid. Es wird durch Fröhde's Reagens anfänglich violett, dann grün gefärbt. Beide Glycoside sind, wie die meisten Gifte der Apocynen, starke Herzgifte.

Mylius.

**Bemerkungen über „einige Experimente mit Maltose“** von J. Steiner (*Chem. News* 43, 54). Aus dem von Yoshida in seiner

Abhandlung (*diese Berichte* XIV, 365) angeführten Zahlenmaterial wird die spec. Drehung der Maltose nicht zu  $[\alpha]_j = 150.25$ , sondern  $= 148.3$  und  $[\alpha]_D = 131.3$  berechnet, Werthe, welche sehr niedrig erscheinen. Da aber Yoshida nicht angiebt, ob er wasserfreie Maltose oder krystallwasserhaltige angewendet hat, so würden sich, angenommen den letzten Fall, jene Zahlen für wasserfreie Maltose auf  $[\alpha]_D = 138.2$  und  $[\alpha]_j = 156.1$  erhöhen. Diese Werthe stimmen überein mit dem vom Verfasser selbst an einem von Soxhlet erhaltenen Maltosemuster beobachteten Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = 138.9$  für wasserfreie Maltose. (Vergl. Kütz, *diese Berichte* XIV, 365.) — Bezüglich der Wirkung auf alkalische Kupferlösung wird auf die Angaben von Soxhlet hingewiesen (*diese Berichte* XIII, 828), und aus Yoshida's Angaben geschlossen, dass sich dieselben auch hier auf krystallisirte Maltose beziehen. Endlich wird in Erinnerung gebracht, dass Monacetylmaltose im krystallisirten Zustande nach dem Acetylirungsverfahren von Liebermann und Hörmann gewonnen werden kann.

Mylius.

**Destillation von Cinchonin über Zink** von M. Fileti (*Gazz. chim.* XI, 20). Durch Destillation von Cinchonin mit seinem zehnfachen Gewicht Zinkstaub aus einer Retorte im Eisenfeilenbad ist ein grösstentheils sehr hoch siedendes Destillat erhalten worden, in welchem neben wenig Chinolin und Picolin zwei hoch siedende Basen enthalten sind, während aus dem Rückstand sich durch Salzsäure unter Cyanwasserstoffentwicklung eine in feinen Nadeln krystallisirende Substanz gewinnen lässt. Weiteres konnte bis jetzt noch nicht ermittelt werden.

Mylius.

**Erwiderung auf die Antwort des Prof. Zinno in Bezug auf die Synthese der Glycose** von L. Valente (*Gazz. chim.* XI, 52). Erledigt sich durch Bezugnahme auf diese Berichte XIII, 2431.

Mylius.

## Physiologische Chemie.

**Ueber die als Fermente wirkenden Bestandtheile des Pankreas** von A. Béchamp (*Compt. rend.* 92, 142—144). Bei einiger Sorgfalt gelingt es durch Zerreiben und Schlämmen mit alkoholhaltigem Wasser, Filtriren und Waschen, besonders bei Winterkälte, die die Fermente enthaltenden Zellen des Pankreas, welche Verfasser Mikrozyme nennt, zu isoliren. Durch Waschen mit alkoholhaltigem Aether und zuletzt mit Wasser werden sie vom Fett und den in Wasser löslichen Stoffen befreit. 20 Stück Rindspankreas lieferten über 130 g feuchte Mikrozyme, welche ungefähr 12 pCt. feste Stoffe

enthielten. Diese Mikrozymen rufen die von den Fermenten des Pankreas bekannten Umwandlungen von Stärke und Eiweiss hervor; in den ersten 24 Stunden der Einwirkung derselben auf Eiweissstoffe ist keine Spur von Fäulnisserscheinungen bemerkbar.

Baumann.

**Ueber ein krystallinisches Eiweiss der Kürbissaamen** von Georg Grübler (*Journ. pr. Chem.* N. F. 23, 97—137). Maschke (*Journ. pr. Chem.* 74, 436) hatte durch Ausziehen von Paranüssen mit Wasser von 40 bis 50°, Filtriren und Verdunsten zuerst künstliche Eiweisskrystalle erhalten; Schmiedeberg (*Zeitschr. phys. Chem.* 1, 205) gewann krystallinische Verbindungen von Pflanzeneiweiss durch Behandeln des letzteren mit Magnesia. Drechsel (*diese Ber.* XII, 1470) erzielte durch Alkoholdialyse die Magnesiumverbindung des Paranüsseiweisses und hat neuerdings durch langsames Erkalten von in der Wärme gesättigten Lösungen von Eiweiss in Salzlösung sehr gut ausgebildete Eiweisskrystalle dargestellt. — Die zerkleinerten Kürbissaamen wurden mit 10 procentiger Chlornatriumlösung nach den Angaben von Weyl (*Zeitschr. phys. Chem.* 1, 205) extrahirt; das mit Ammoniak neutralisirte Filtrat wurde durch Sättigen mit Chlornatrium von einem myosinartigen Eiweissstoffe befreit; das klare Filtrat gab mit viel Wasser einen flockigen Eiweissniederschlag (Vitellin von Weyl l. c.). Zur Darstellung der Krystalle wird der frisch gefällte Eiweissniederschlag in wenig Wasser vertheilt und unter Erwärmen auf 40° mit so viel 10 procentiger Salzlösung versetzt, dass alles Eiweiss gelöst wird. Die durchscheinende Flüssigkeit wird filtrirt und möglichst langsam erkaltet. Nach dem Erkalten der Lösung auf 6—8° hat sich der grösste Theil des Eiweisses in mikroskopisch kleinen Krystallen am Boden und den Wänden des Gefässes abgeschieden. Gleichmässig gut ausgebildete Krystalle erhält man durch Lösen des ausgewaschenen Eiweissniederschlages bei gewöhnlicher Temperatur in 20 procentiger Chlornatriumlösung und Zusatz von Wasser, bis eine milchige Trübung eintritt, welche durch Erwärmen auf etwa 30° wieder verschwindet. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden mit Wasser und zuletzt mit Alkohol und Aether gewaschen. Die Krystalle sind reguläre Oktaëder und stimmen in Form und Eigenschaften mit den natürlichen Eiweisskrystallen der Kürbissaamen überein, sie lösen sich getrocknet ebenfalls in neutralen Salzen und verdünntem Alkali, in Wasser sind sie unlöslich. Die über Chlorcalcium getrockneten Krystalle verlieren bei 110° im Mittel 5.31 pCt. Wasser; beim Liegen an der Luft nehmen sie in kurzer Zeit wieder 9 bis 10 pCt. Wasser auf. Die Lösung derselben in concentrirter Salzlösung (1 Gew. Th. Chlornatrium und 3 Gew. Th. Wasser) coagulirt bei 95° in verdünnterer Salzlösung (1 Th. Salz und 12 Th. Wasser) bei 78°. Bei der Darstellung der Eiweisskrystalle können statt des Chlornatriums auch Lösungen von essigsauerm, salpetersauerm



und phosphorsaurem Natrium, Brom- und Jodkalium, Chlorammonium und oxalsaurem Ammon, Chlorbaryum und Chlorcalcium, schwefelsaurem Magnesium und Ferrocyankalium verwendet werden; die dabei erhaltenen Krystalle sind durchgängig Oktaëder. Die Asche der Krystalle enthält neben Eisen, Kalk, Magnesia immer noch das beim Lösen verwendete Salz, Spuren von Kupfer und Phosphorsäure; die Menge der letzteren kann durch Umkrystallisiren bis auf kaum erkennbare Spuren verringert werden. Die Mittelwerthe der Analysen der aus verschiedenen Salzlösungen gewonnenen Krystalle sind folgende:

Eiweiss- krystalle:	aus Chlornatrium- lösung	aus Magnesiumsulfat- lösung	aus Chlorammonium- lösung
C	53.21	53.29	53.55 pCt.
H	7.22	6.99	7.31 -
N	19.22	18.99	19.17 -
S	1.07	1.13	1.16 -
O	19.10	19.47	18.70 -
Asche	0.18	0.13	0.11 -

Das krystallinische Eiweiss unterscheidet sich von dem amorphen

- 1) durch einen weit geringeren Asche- und Phosphorsäuregehalt,
- 2) durch einen höheren Gehalt an Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel.

Durch Digestion von Eiweissniederschlag mit Wasser von 40° unter allmählichem Zusatz kleiner Mengen von Magnesia wurde eine Magnesiumverbindung des Eiweisses erhalten, welche sich aus der noch warm filtrirten Lösung in kleinen durchsichtigen Krystallkörnern, zum Theil auch in deutlich ausgebildeten Oktaëdern ausschied; aus 400 ccm der warmen Lösung krystallisirten beim Erkalten 5.5 g der Eiweissverbindung aus; die Zusammensetzung ist im Mittel von 2 Analysen: C 52.66, H 7.20, N 18.92, S 0.96, O 19.74, Asche 0.52 pCt. (Magnesia 0.4 pCt.). Die Kalkverbindung, welche im Aussehen der Krystalle mit der Magnesiumverbindung übereinstimmt, gab 1.2 pCt. Asche (1.09 pCt. Ca O). — Mit den Salzen schwerer Metalle konnten krystallinische Eiweissverbindungen nicht erhalten werden; der durch Kupfersalz in der Chlornatriumlösung des Eiweisses erhaltene bläulich weisse Niederschlag enthielt 1.8 pCt. Asche (0.82 pCt. Kupfer) und war stark phosphorsäurehaltig. Das Kupfersulfat und einige andere Metallsalze lösen frisch gefälltes Eiweiss auf; in dieser Lösung entsteht auf Zusatz von wenig Chlornatrium\* sofort eine flockige Ausscheidung des Eiweisses.

Baumann.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Aleuronkörner von S. H. Vines (*Royal soc.* 31, 59—63). Nachdem die Resultate der Untersuchung von den in den Samen des Helianthus annuus und der Bertholletia excelsa enthaltenen Aleuronkörnern mitgetheilt worden sind, werden die in 80 Pflanzensamen vorkommenden Aleuronkörner nach den Eiweisskörpern, welche aus ihnen ausgezogen werden können, classificirt.

Mylius.

## Analytische Chemie.

**Trennung von Kupfer und Zink durch einmalige Fällung mit Schwefelwasserstoff** von G. Larsen (*Dingl. p. J.* 239, 239). Die Scheidung gelingt leicht, wenn die Fällung und das Auswaschen in der Wärme geschieht. Durch Schwefelwasserstoff in stark salzsaurer Lösung wird mit Kupfer das Zink nicht niedergerissen, es kann aber nachträglich beim Auswaschen mit Schwefelwasserstoffwasser ausgefällt werden, wenn der grösste Theil der Salzsäure schon in das Filtrat gegangen ist. Man vermeidet dies, indem man anfangs mit warmer schwefelwasserstoffhaltiger Salzsäure auswäscht. will.

**Ueber eine Methode zur völligen Zerstörung organischer Materie bei der Untersuchung auf giftige Mineralsubstanzen** von A. G. Pouchet (*Compt. rend.* 92, 252). Die Zerstörung der organischen Substanz wird durch Erhitzen mit Schwefelsäure und saurem Kaliumsulfat bewirkt. 100—500 g der verdächtigen Masse wird in geräumiger Porcellanschale mit 25 pCt. reinem saurem Kaliumsulfat vermischt und ein der organischen Masse gleiches Gewicht rauchender Salpetersäure hinzugefügt. Die anfangs sehr heftige Einwirkung muss schliesslich durch gelindes Erwärmen unterstützt werden. (Bei der Untersuchung auf Arsen oder Antimon wird die Operation hiermit unterbrochen.) Darauf setzt man zur Masse einen grossen Ueberschuss reiner concentrirter Schwefelsäure, so dass die Masse ganz flüssig wird und erhitzt bis fast zum Kochpunkt der Schwefelsäure so lange und nöthigenfalls unter Hinzufügung neuer Mengen Schwefelsäure, bis sämtliche Kohle oxydirt ist. Um ganz sicher die letzten Spuren organischer Substanz zu zerstören, wirft man in die erkaltete Masse einige Salpeterkrystalle und erhitzt wieder bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen. Die Salzmasse wird nach dem Erkalten in kochendem Wasser gelöst, die Flüssigkeit auf circa 1 L verdünnt und ohne zu filtriren der Elektrolyse unterworfen. Für die Untersuchung auf Quecksilber wählt man als Elektrode für den negativen Pol eine Goldplatte, auf andere Metalle eine Platinplatte. — Hat man auf Arsen oder Antimon zu prüfen, so erhitzt man nicht mit Schwefelsäure, sondern zieht die erkaltete und gepulverte kohlige Masse mit kochendem Wasser aus und untersucht das Filtrat auf diese beiden Metalle. Pinner.

**Ueber die Anwendung des Baryts zur Erhaltung des Arsen spiegels aus arseniger Säure und Arsensulfiden** von Ch. Brame (*Compt. rend.* 92, 188). Verfasser schlägt vor, zur Hervorbringung des Arsen spiegels statt des Cyankaliums oder Kienrusses und Kali, welche beide wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften unangenehm sind, pulverförmiges Baryumhydrat zu verwenden. Es bildet sich bei

der arsenigen Säure Arsenmetall als schöner Ring und arsensaure Baryt. Auch die Sulfide des Arsens geben mit Baryt den Arsenring, aber weniger leicht.

Pinner.

**Arsenikuntersuchungen von Tapeten** führt E. Lüttkens (*Landw. Versuchsstat.* 26, 305) mit dem eingedampften wasserlöslichen Zerstörungsrückstand mittels eines ganz kleinen aus einem Reagenrohr hergestellten Marsch'schen Apparats aus.

Mylius.

**Methode zur direkten Bestimmung der Thonerde neben Eisenoxyd** von Ed. Donath (*Monatshefte f. Chemie* 1880, 785—88). Die Thatsache, dass aus einer Lösung von Eisenoxydul und Thonerde in überschüssigem Cyankalium durch Essigsäure Thonerdehydrat gefällt wird, bildet die Grundlage der vorgeschlagenen Methode, welche die Bestimmung des Eisens in der gleichen Menge Substanz nicht zulässt, und laut beigefügter Belege Resultate von wünschenswerther Schärfe nicht giebt.

Schertel.

**Trennung des Silbers, insbesondere von Blei, von Ed. Donath** (*Monatshefte f. Chemie* 1880, 789—91). Eine ammoniakalische Silberlösung mit völlig reinem Glycerin und darauf mit Kalilauge versetzt, scheidet alles Silber als feines graues Pulver aus, während Blei, auch Wismuth und Kupfer unter gleichen Umständen in Lösung bleiben. Zur Trennung des Silbers von diesen Metallen wird die Lösung derselben mit 4—5 cc Glycerin, dann mit Ueberschuss von Ammoniak und 10—15 cc concentrirter Kali- oder Natronlauge versetzt und nach erfolgter klarer Lösung unter häufigem Umrühren 4—5 Minuten im Kochen erhalten. Das ausgeschiedene Silber wird mit heissem Wasser und verdünnter heisser Essigsäure gewaschen und aus dem angesäuerten Filtrate das Blei u. s. w. mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die Beleganalysen zeigen zufriedenstellende Resultate.

Schertel.

**Anwendung des unterschwefligsauren Natrons zur Trennung von Kupfer und Cadmium** von G. Vortmann (*Monatshefte für Chemie* 1880, 953). Die verdünnte schwefelsaure oder salzsaure Lösung der beiden Metalle wird mit unterschwefligsaurem Natron bis zur völligen Entfärbung versetzt und zum Kochen erhitzt, wodurch das Kupfer als Sulfür abgeschieden wird, alles Cadmium dagegen in Lösung bleibt. Die Zahlenbelege erscheinen befriedigend.

Schertel.

**Einen neuen Apparat, mit welchem die Dissociation der Ammoniaksalze gezeigt werden kann**, stellt D. Tommasi folgendermassen dar (*L'Orosi* 1871, 17): Blaues Lakmuspapier wird mit kalt gesättigter, neutralisirter Salmiaklösung getränkt, zwischen Filtrirpapier oberflächlich abgetrocknet und ein Streifen davon an einem Platindraht hangend in ein Glasrohr eingeschmolzen. Taucht man das Rohr nun in kochendes Wasser, so wird der Streifen roth, um nach dem Erkalten wieder seine blaue Farbe anzunehmen. (Auch

enthalten in *Chem. News* 43, 66; *Compt. rend.* 92, 299. Inzwischen als Original abgedruckt *diese Berichte* XIV, 353.) Mylius.

**Beiträge zur Gasanalyse** von Fileti (*Gazz. chim.* 1881, 1—12). Es wird empfohlen (was freilich bereits durch C. Ludwig, *Ann. Chem.* 162, 47, geschehen ist) absorbirende Substanzen in Gasgemenge mittels Gypskugeln statt der Cokekugeln einzuführen. Die Brauchbarkeit dieser Methode wird durch Analysen belegt. Die von C. Ludwig in der citirten Abhandlung empfohlene Methode, Kohlenoxyd neben Wasserstoff dadurch zu bestimmen, dass man es mittels Chromsäure (1 Volum gesättigte Chromsäurelösung mit 2 Volumen Wasser verdünnt) in Kohlensäure überführt, wird verworfen, weil diese Lösung Kohlenoxyd nur sehr langsam und in gleicher Zeit auch merklich Wasserstoff oxydirt. — Zur Sättigung mit Feuchtigkeit bringt der Verfasser eine mit Wasser getränkte Gypskugel in das Gas. Schertel.

**Ueber die Gallensäuren, ihre Aufsuchung im gallenhaltigen Urin und über die Pettenkofer'sche Reaction** von Diosc. Vitali (*L'Orosi* III, 397). Um die von Pettenkofer entdeckte Rothfärbung der Lösung von Gallensäuren in Schwefelsäure mit Zucker zur Auffindung derselben im Urin benutzen zu können, ist vorgeschlagen worden, den Abdampfrückstand der ätherischen Ausschüttelung des Urins anzuwenden. Da aber Aether aus neutralem Urin sehr wenig von diesen Säuren, aus angesäuertem viel Farbstoff aufnimmt, so wird die Unlöslichkeit des gallensauren Chinins in Wasser und seine Löslichkeit in Aether zur Abscheidung der Säuren benutzt. Man versetze zu dem Zwecke den fraglichen Urin mit einer Lösung von Chininbisulfat (wohl besser Chlorhydrat?), neutralisire, wenn erforderlich, durch sehr wenig Ammoniak, schüttele mit dem dreifachen Volum Aether aus, verdunste diesen, nehme den Rückstand mit einigen Tropfen Schwefelsäure auf und setze unter Rühren mit einem Glasstab einige Körnchen Zucker und dann einige Tropfen Alkohol zu. Die hierbei frei werdende Wärme reicht aus, die Färbung hervorzurufen. Für ganz sicher hält der Verfasser diese Probe aber nicht, da auch normaler Urin Substanzen an Aether abgibt, welche die Pettenkofer'sche Reaction liefern. Bei dieser Gelegenheit wurde folgende Farbreaction des Chinins beobachtet: Wird Chinin in concentrirter Schwefelsäure gelöst, welcher eine Spur Kaliumchlorat zugegeben war, und zur gelben Lösung Ammoniak im Ueberschuss zugefügt, so erhält man einen dunkel blaugrünen, flockigen Niederschlag, welcher sich nach dem Abdampfen zur Trockne mit schön rother Farbe in Schwefelsäure oder concentrirter Salzsäure löst. Ferner wurde bemerkt, dass Amylalkohol, wenn er der Lösung von Gallensäure in Schwefelsäure zugesetzt wird, darin ebenfalls eine rothe Farbe hervorruft, welche aber auf vermehrten Zusatz des Alkohols

durch Violett in blau und schliesslich in grün übergeht. An Stelle der Gallensäuren kann mit ähnlichem doch minder brillantem Erfolge eine Menge kohlenstoffreicher organischer Stoffe treten. Dieses Verhalten schlägt der Verfasser zur Auffindung des Amylalkohols im Weingeist vor. Man soll dessen Mischung mit Wasser durch Chloroform ausschütteln, dasselbe verdunsten lassen und den Rückstand nach Zusatz von etwas Aethylalkohol zu einer Lösung von Gallensäuren in Schwefelsäure geben. — Der Verfasser beobachtete weiter, dass die Pettenkofer'sche Gallensäurenreaktion auch mit anderen Stoffen — Cholesterin, Oelen, Harzen u. s. w. — eintritt (dies ist in Deutschland bereits bekannt; s. *diese Berichte* X, 298, Kingzett u. Hake). Um durch derartige Substanzen beim Aufsuchen von Gallensäuren nicht irre geführt zu werden, schlägt er vor, die betreffende Substanz mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig abzdampfen, bis die Färbung durch violettroth in gelb übergegangen ist, allgemach Wasser zuzusetzen, wodurch bei Vorhandensein von Gallensäuren eine gelbgrüne Färbung und endlich ein blaugrüner Niederschlag hervorgerufen wird, von diesem abzugliessen, ihn unter Zusatz von sehr wenig Zucker in Alkohol zu lösen und nun in der Porcellanschale in gelinder Wärme zu verdunsten. Sind Gallensäuren vorhanden gewesen, so wird der Rückstand (wie man dies aus Neubauer und Vogel ja wohl entnehmen kann) nach Verdunsten alles Alkohols prächtig rothviolett und beim Stehen an der Luft durch Wasseranziehung blau. Die übrigen Substanzen, welche mit Zucker und Schwefelsäure sonst die Pettenkofer'sche Reaktion geben, lassen die Rothfärbung nach obigem Verfahren gar nicht oder nur in geringem Maasse eintreten.

Mylius.

Ueber den Nachweis der Salicylsäure im Harn von A. Bornträger (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 87). In Uebereinstimmung mit Pagliani (*Zeitschr. anal. Chem.* 18, 475) und im Widerspruch mit Marty (*Compt. rend.* 85, 92) hat der Verfasser gefunden, dass die von Robinet (*Compt. rend.* 84, 1321) angegebene Methode zum Nachweis der Salicylsäure im Harn, wonach zunächst mit überschüssigem Bleiacetat gefällt wird und nach Entfernung des Bleis aus dem Filtrat durch Schwefelsäure mit Eisenchlorid geprüft wird, gute Resultate lieferte. Noch 0.002 pCt. Salicylsäure konnten so deutlich nachgewiesen werden. Die Reaktion tritt erst nach einiger Zeit auf und verschwindet nicht bei stärkerem Säurezusatz. Bei Anwendung von Bleizucker werden schönere Reaktionen erhalten, als bei Anwendung von Bleiessig, doch ist letzterer in einigen Fällen vorzuziehen, da die Filtrate der Bleizucker-Fällung häufig sehr rasch dunkel werden.

Will.

Zur Glycerinbestimmung im Bier von F. Clausnitzer (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 58—82). Der Verfasser hat die bekannteren Methoden

zusammen gestellt (s. diese Berichte XI, 292. XIII, 1370. Ferner: Liebermann. *Ueber die Methoden von Griessmayer und Lallieu zur Bestimmung von Glycerin im Bier. Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbflusses 1880 p. 143, 1879 p. 2 u. 152*) und empfiehlt auf Grund eingehend mitgetheilter Versuche folgendes Verfahren: 50 ccm des Bieres werden auf dem Wasserbad in einer mit Glasstab tarirten Schale erwärmt, sobald die Kohlensäure entwichen ist mit ca. 3 g gelöschtem Kalk versetzt, zum Syrup eingedampft und nach Zugabe von 10 g grobgepulvertem Marmor unter Umrühren getrocknet, bis die Masse klingend hart wird. Dann wird die Schale wieder gewogen, der Inhalt zum Pulver zerrieben und ein abgewogener Theil im Extraktionsapparat durch 20 ccm Alkohol von 88—90 pCt. (R) 4—6 Stunden extrahirt. Das Extrakt wird nach dem Erkalten mit 25 ccm wasserfreien Aethers versetzt, der Niederschlag nach dem Absitzen durch ein kleines Filter in ein gewogenes Kölbchen filtrirt, mit Aether-Alkohol (3:2) ausgewaschen, dann das Filtrat im schief liegenden Kolben auf dem Wasserbad langsam verdunstet und das rückständige Glycerin bei 100—110° so lange getrocknet, bis die Gewichtsabnahme in 2 Stunden nur noch 2 mg beträgt. Das Trocknen dauert 2—4, höchstens 6 Stunden. Ein eigens construirter Extraktionsapparat, eine Modification des von Soxhlet (*Dingl. p. J. 232 p. 461*) beschriebenen Szombathyschen Apparats ist in Abbildung beigefügt. Derselbe ist bei Optikus Mollenkopf in Stuttgart käuflich. Will.

**Zur Gerbstoffbestimmung** von J. Loewenthal (*Zeitschr. anal. Chemie* 20, 91). Der Verfasser theilt mit, dass nach der Angabe von Dr. Seippel bei seiner Gerbstoffbestimmung durch 5 Minuten dauerndes starkes Rühren nach Zusatz des sauren Wassers zu der Mischung von Gerbstoff- und Leimlösung eine klare leicht filtrirbare Flüssigkeit erhalten wird. Will.

**Erkennung des denaturirten Alkohols** von P. Cazeneuve und S. Cotton (*Bull. soc. chim.* 35, 102—104). Da gewissenloser Weise in Frankreich statt reinen Alkohols denaturirter Alkohol in der Pharmacie und Liqueurfabrikation verwendet oder den Steuerbehörden zu nochmaliger Denaturirung vorgelegt wird, so ist die Erkennung denaturirten Alkohols von hohem Werth. Die bisherige Prüfung besteht darin, dass man den Alkohol mit Schwefelsäure behandelt und an der auftretenden bräunlichen Färbung den (stets unreinen) Methylalkohol erkennt, man verlässt sich ausserdem auf den Geruch. Die Verfasser verwerfen dies ungenaue Verfahren und schlagen als Prüfungsmittel eine Tausendstel-Kaliumpermanganatlösung vor, sie stützen sich darauf, dass dies Reagens auf reinen Aethylalkohol und allerdings auch auf reinen Methylalkohol nur langsam, aber augenblicklich auf die fremden Stoffe einwirkt, welche im gewöhnlichen, zum Denaturiren gebräuchlichen Methylalkohol selbst nach Rektification über Kalk zurückbleiben.

Sie verfahren zur Prüfung ihrer Methode wie folgt: 10 ccm reiner Aethylalkohol bei 20° wurden mit 1 ccm  $\frac{1}{1000}$  Chamäleonlösung versetzt, nach 20 Minuten war völlige Reduktion (Braunfärbung) eingetreten. 10 ccm Aethylalkohol mit 1 ccm käuflichen, über Kalk destillirten Holzgeistes gaben unter denselben Bedingungen sofort Braunfärbung; die Reduktion war bei 2 ccm Chamäleon momentan und vollständig, bei 4 ccm erhielt man ein tiefes Caramelbraun, mit 10 ccm entstand sofort ein Mahagonibraun. Vergleichende Versuche an Alkoholen mit 10— $\frac{1}{2}$  pCt. Holzgeist ergaben, dass 1 pCt Holzgeist leicht erkannt wird, es entsteht mit Permanganat eine Färbung, welche bei reinem Aethylalkohol erst nach 5 Minuten auftreten würde. Die Prüfung findet in einseitig geschlossenen Glasröhren statt, welche gegen eine weisse Unterlage betrachtet werden. Es wurde festgestellt, dass die käuflichen Alkohole verschiedenster Herkunft niemals stark reducirend auf Chamäleon wirken, weil sie durch die Rektificatoren und Dephlegmatoren von fremden (reducirenden) Stoffen genügend gereinigt sind; die gleiche Reinigung eines denaturirten Alkohols ist mit den einfachen Mitteln eines Gewerbtreibenden nicht zu bewerkstelligen. Das angegebene Reagens wird noch besser wirken, wenn wie früher vorgeschlagen ist, ein Methylalkohol zum Denaturiren verwendet wird, der nur 40 pCt. Holzgeist und 60 pCt fremder mehr oder weniger reducirender Stoffe enthält. Die Chamäleonlösung dient nur zum Nachweis des Methylalkohols; die quantitative Bestimmung desselben erfolgt alsdann nach den üblichen Methoden (vergl. Berthelot, *diese Berichte* VIII, 696; Riche und Bardy, *ibid.* VIII, 697; IX, 638).

Gabriel.

Ueber die Anwendungen der Bleikammerkrystalle von Ch. Girard und J. A. Pabst (*Bull. soc. chim.* 35, 98—100). Die Bleikammerkrystalle, deren Verwendung für Herstellung von Azo- und Nitrosoverbindungen früher (vergl. *diese Berichte* XII, 365) empfohlen wurde, zerlegen methyilirte Amine unter Gasentwicklung, Zerstörung von Methylgruppen, und Bildung von Diazo- und Amidoazokörpern, wenn man nicht mit verhältnissmässig dünnen und gut gekühlten Lösungen arbeitet. Ebenso werden Schwefelwasserstoff (unter Abscheidung von Schwefel) und viele aromatische Sulfide zerlegt; Verfasser empfehlen daher nitröse Schwefelsäure, um die Gase, welche beim Trocknen der Abfallstoffe, oder bei Umwandlung derselben in Ammoniumsulfat, sowie beim Verkohlen animalischer Materieen durch Glühen oder vermittelt Schwefelsäure entweichen, zu oxydiren, d. i. zu desinficiren: strömten z. B. die Gase schlecht ventilirter Kloaken und Düngergruben durch eine dem Gay-Lussac-Thurm ähnliche Vorrichtung, in welcher nitröse Schwefelsäure über Cokesstücke rieselte, so wurden sie vollkommen geruchlos und von Infektionsstoffen befreit. Dabei zeigte es sich, dass die Gase, welche durch den Apparat des-

infiltrirt werden sollen, einen gewissen Feuchtigkeitsgehalt, welcher ungefähr dem Sättigungspunkt für die herrschende Temperatur entspricht, besitzen müssen; etwaiger Ueberschuss an Wasserdampf wird durch geeignete Kühlvorrichtungen entfernt. Zur Beschickung des Apparates kann die nitröse Schwefelsäure, welche bei der Herstellung von Schiessbaumwolle oder Nitrobenzol hinterbleibt, verwendet werden. Der von den geringen Mengen gelösten Nitrobenzols herrührende Geruch ist unschädlich; die aus dem Apparat ausfliessende Säure dient zur Herstellung von Ammoniumsulfat, Superphosphat u. s. w. Da sich der Preis der nitrösen Schwefelsäure überdies auf höchstens 10—12 Fr. per 100 kg stellt, so verdient sie dem Chlorkalk gegenüber den Vorzug, welcher theurer ist und schon durch Kohlensäure und Wasserdampf zersetzt wird. Eine Desinfektion durch Verbrennung, wie sie von Anderen vorgeschlagen wird, erfordert kostspielige, complicirte Oefen, und ist überdies nicht in allen Fällen anwendbar.

Gabriel.

Ueber die alauhaltige Quelle in Harrogate von Hayton Davis (*Chem. soc.* 1881, 1, 19). Das Wasser ist schwach röthlich-braun, reagirt stark sauer auf Lakmus und besitzt einen adstringirenden Geschmack. Beim Stehen an der Luft scheidet es basisches Eisensulfat aus, indem ein Theil in Ferrisalz übergeführt wird. Der die Quelle umgebende Boden ist auch nach andauerndem, starkem Regen sauer und adstringirend. Dieser Umstand und dass die Quelle fast ringsum von Schwefelquellen umgeben ist, bekunden, dass das Alaunwasser noch fortwährend gebildet wird. Die Analyse ergab in 1 Gallone bei einem spec. Gewicht 1.00543 an Trockensubstanz 397 g und zwar:

Ferrisulfat . . . . .	78.76	pCt.	
Ferrosulfat . . . . .	69.33	-	
Aluminiumsulfat . . . . .	89.47	-	
Calciumsulfat . . . . .	56.91	-	
Magnesiumsulfat . . . . .	57.38	-	
Kaliumsulfat . . . . .	3.14	-	
Ammoniumsulfat . . . . .	2.19	-	
Natriumchlorid . . . . .	33.96	-	
Kieselsäure . . . . .	3.27	-	Schotten

### 105. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

G. Borsche und J. Brünjes in Leopoldshall. Neuerungen bei der Verarbeitung des Kainits. (D. P. 12875 vom 17. April 1880.)

Das im Patent Nr. 10701 (vergl. S. 345) beschriebene Verfahren ist zu einem annähernd continuirlichen umgestaltet.

Ein cylindrisches eisernes Gefäss ist mit Kainitstücken gefüllt. Durch ein im Boden angebrachtes Rohr tritt dann heisses Wasser